

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GUY BARON

Première thèse

Sur la synthèse de la dolomite Application au phénomène de dolomitisation

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 15 décembre 1959 devant la commission d'examen

MM. WYART.....	<i>Président.</i>
LAFFITTE.....	} <i>Examineurs.</i>
JUNG.....	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. XV, 1960, n° 1, p. 3 à 68.

—
PARIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547114_0005

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GUY BARON

Première thèse

Sur la synthèse de la dolomite Application au phénomène de dolomitisation

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 15 décembre 1959 devant la commission d'examen

MM. WYART.....	<i>Président.</i>
LAFFITTE.....	} <i>Examineurs.</i>
JUNG.....	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. XV, 1960, n° 1, p. 3 à 68.

PARIS



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... J. PÉRÈS.

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	MARÉCHAL.....	T	Optique théor. et appl.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CHADEFAUD.....	T	Botanique.
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DESTRIAU.....	T	Physique (M. P. C.).
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	M ^{lle} LE BRETON.....	T	Physiologie générale.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres organisés.	SALEM.....	T	Mathématiques génér.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	LELONG.....	T	Mathématiques génér. Anat. et Histol. comp.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DEVILLERS.....	T	Topologie algébrique.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	EHRESMANN.....	T	Physique (S. P. C. N.).
WYART.....	T	Minéralogie.	FRANÇON.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	GLANGEAUD.....	T	Mathématiques (M. G. P.).
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	PISOT.....	T	Technique math. de la Physique.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	E. ROCH.....	T	Géologie.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.	SCHATZMANN.....	T	Astrophysique.
PIVETEAU.....	T	Paléontologie.	TERMIER.....	T	Paléontologie stratigr.
ROCARD.....	T	Physique (E. N. S.).	ZAMANSKY.....	T	Mathématiques génér.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. S.).	LENNUIER.....	T	Physique (M. G. P.).
LAFITTE.....	T	Chimie générale.	RIZET.....	T	Génétique.
FAVARD.....	T	Géométrie supérieure.	ROUTHIER.....	T	Géologie appliquée.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	M ^{me} TONNELAT.....	T	Relativité.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biol. animale (S. P. C. N.).	DIXMIER.....	T	Mathématiques (M. P. C.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	SOUCHAY.....	T	Chimie générale.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	AIGRAIN.....	T	Electrotech. générale.
KASTLER.....	T	Physique (E. N. S.).	BRUSSET.....	T	Chimie minérale.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	M. LÉVY.....	T	Physique théorique des hautes énergies.
WURMSER.....	T	Biol. physico-chimique.	M ^{me} CHAIX.....	T	Chimie biologique.
RIVIÈRE.....	T	Géol. (S. P. C. N.). Orsay.	M ^{me} HUREL-PY.....	T	Biol. végétale (P. C. B.).
GAUTHIERET.....	T	Biol. végétale (P. C. B.).	PIAUX.....	T	Chimie (M. P. C.).
LUCAS.....	T	Recherches physiques.	BRUN.....	T	Méc. expér. des fluides.
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	LEDERER.....	T	Chimie biologique.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	M ^{me} DURHEL.....	T	Mathématiques.
M. MOHAND.....	T	Enseignement de Physique.	M ^{me} LELONG.....	T	Mathématiques (E. N. S.).
SOLEILLET.....	T	Physique (P. C. B.).	BELLAIR.....	T	Géologie (S. P. C. N.).
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	COTTE.....	T	Physique (Orsay).
DANJON.....	T	Astronomie.	J. E. DUBOIS.....	T	Chimie organique.
PETIT.....	T	Biologie maritime.	LAMOTTE.....	T	Zoologie (E. N. S.).
QUENEY.....	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.	MICHEL ANDRÉ.....	T	Chimie (S. P. C. N.).
GALLIEN.....	T	Embryologie.	OLMER.....	T	Energétique générale.
EICHHORN.....	T	Biol. végétale (S. P. C. N.).	ROUAULT.....	T	Physique générale.
DE CUGNAC.....	T	Biol. végétale (S. P. C. N.).	GAUTHIER.....	T	Méc. appliquée.
M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie physique.	BARCHIEWITZ.....	T	Chimie physique.
THELLIER.....	T	Physique du Globe.	BROSSEL.....	T	Physique atomique.
L'HÉRITIER.....	T	Génétique.	BUSER.....	T	Physiologie comparée.
GRIVET.....	T	Radioélectricité.	CAMUS.....	T	Physiol. vég. (3 ^e cycle).
PONCIN.....	T	Mécanique générale.	CASTAING.....	T	Phys. générale.
DUBREIL.....	T	Arithmétique et Théorie des nombres.	CURIEN.....	T	Minéralogie et Cristall.
QUELET.....	T	Chimie organique.	MOYSE.....	T	Physiol. vég. (Orsay).
CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.	PANNETIER.....	T	Chimie (S. P. C. N.).
CHAMPETIER.....	T	Chimie macromolécul.	POSSOMPES.....	T	Zoologie.
COUVILLIER.....	T	Micropaléontologie.	PULLMANN.....	T	Chimie théorique.
JUNG.....	T	Pétrographie.	TEILLAC.....	T	Phys. nucléaire et Radioactivité.
TRILLAT.....	T	Microscopie et Diffraction électronique.	TONNELAT.....	T	Biol. physico-chimique.
WIEMANN.....	T	Chimie organique et structurale.	VILLE.....	T	Econométrie.
JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.	WILLEMART.....	T	Chimie (P. C. B.).
VASSY.....	T	Physique de l'atmosph.	DODÉ.....	T	Chimie (S. P. C. N.) Orsay
DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.	FREYMANN.....	T	Physique générale.
M. PRUVOST.....	T	Géologie.	GUINCHET.....	T	Biol. vég. (Orsay).
AMIEL.....	T	Chimie générale.	ROLLET.....	T	Chimie (P. C. B.).
HOCART.....	T	Minéralogie.	M ^{lle} JOSIEN.....	T	Chimie (P. C. B.).
J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (option Orsay)	CHEVALLEY.....	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
COUTEAUX.....	T	Biol. animale (P. C. B.).	ARNOULT.....	T	Electronique.
MAY.....	T	Biol. animale (Orsay).	CHAPPELLE.....	T	Phys. (M. P. C.). Orsay.
CHOQUET.....	T	Théorie des fonctions et topologie.	DELANGE.....	T	Mathématiques (Orsay).
FELDMANN.....	T	Biol. végétale marine.	DENY.....	T	Mathém. (M. G. P.).
GUINIER.....	T	Physique des solides.	GERMAIN.....	T	Mécanique théorique des fluides.
JOST.....	T	Physiologie comparée.	G. LUCAS.....	T	Géologie.
FORTET.....	T	Calcul des probabilités et physique math.	ALLARD.....	T	Chimie physique.
SCHWARTZ.....	T	Calcul diff. et Intégr.	BERTHELOT.....	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.	BRICARD.....	T	Météorologie et Phys. de l'atmosphère.
MALAVARD.....	T	Aviation.	M ^{me} ALBE-FESSARD.....	T	Psycho-physiol.
BRELOT.....	T	Calcul différentiel.	FRIEDEL.....	T	Physique des solides.
NORMANT.....	T	Synthèse organique.	M. JULIA.....	T	Etude des molécules organiques complexes
BÉNARD.....	T	Chimie minérale.	LENDER.....	T	Biol. animale (S. P. C. N.). Orsay.
BUVAT.....	T	Botanique (E. N. S.).	MAGAT.....	T	Physico-chimie des Rayonn.
DUGUE.....	T	Statistiques mathémat.	M ^{me} QUINTIN.....	T	Electrochimie.
GELOSO.....	T	Chimie (S. P. C. N.).	MONOT.....	T	Chimie du métabolisme
			BENOIT.....	T	Physiologie animale.
			DE POSSÈL.....	T	Analyse numérique.
			CHARLOT.....	T	Chimie analytique
			HAÏSSINSKY.....	T	Radiochimie.

Secrétaire général..... C. MONIER.

Je tiens à remercier M. le professeur J. WYART, membre de l'Institut, qui m'a fait l'honneur de diriger cette thèse et de suivre la progression de mon travail, ainsi que MM. les professeurs LAFFITTE et JUNG qui ont bien voulu accepter de faire partie de mon jury.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à M. le président directeur général de l'Institut Français du Pétrole, qui a bien voulu me confier ce travail et me donner les moyens matériels pour le mener à bonne fin, et ma gratitude à tous mes chefs, collègues et collaborateurs qui m'ont conseillé, encouragé et aidé pendant quatre années.

A ma femme,

A mes enfants.

SUR LA SYNTHÈSE DE LA DOLOMITE APPLICATION AU PHÉNOMÈNE DE DOLOMITISATION

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	4
I. GÉNÉRALITÉS	
I. Le problème géologique de la genèse des dolomies. Définitions.....	4
1. Dolomies contemporaines et pénécotemporaines.....	6
2. Dolomies tardives (liées à la tectonique).....	8
II. Les difficultés rencontrées dans l'étude de cette synthèse.....	11
III. Nature cristallographique du problème.....	13
IV. Bibliographie sur les essais de synthèse de la dolomite.....	17
1. Les mécanismes de diffusion en phase solide	17
2. La synthèse hydrothermale.....	18
3. Les mécanismes de précipitation.....	19
II. PARTIE EXPÉRIMENTALE	
I. Choix d'un mécanisme physico-chimique.....	21
II. Synthèse d'une dolomite de précipitation directe.....	22
1. Essai de synthèse dans le système $\text{Cl}^- - \text{CO}_3^{--} - \text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$	22
a) Degré du système.....	22
b) Étude du système à 25° C.....	22
c) Étude du système à 100° C.....	24
d) Représentation des résultats.....	24
2. Essai de synthèse dans le système $\text{Cl}^- - \text{CO}_3^{--} - \text{CO}_2 - \text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$	26
a) Mode opératoire	26
b) Résultats de la série D ₁ à D ₁₃	27
c) Étude du facteur temps (Série D ₁₄ à D ₁₈ , tableau V)	31
d) Étude des facteurs pression de CO ₂ et température (Série D ₂₁ à D ₃₃).....	33
e) Rôle de la diffusion. Relations entre les solutions solides, $\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ et la dolomite obtenues par synthèse	40
f) Étude du rapport $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}]$ des solutions initiales	45
g) Synthèse d'une dolomite pure. Étude du facteur $\frac{z[\text{CO}_3]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$	56
h) L'équilibre $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	56
III. Synthèse d'une « dolomite secondaire », Dolomitisation expérimentale de la calcite.....	60
CONCLUSIONS	
Conséquences physico-chimiques.....	65
1. Domaines d'existence.....	65
2. Dolomitisation	66
Conséquences minéralogiques.....	66
Conséquences pétrogénétiques.....	66
BIBLIOGRAPHIE.....	67

INTRODUCTION

L'importance de l'effet de la dolomitisation sur les propriétés des roches réservoirs est bien connue des pétroliers.

« Il est maintenant admis que les formations du gisement calcaréo-dolomitique de Parentis étaient à l'origine composées de calcaires et de marnes. Dans certains cas favorables, une certaine porosité matricielle d'origine semble avoir existé, à laquelle s'est ajoutée celle créée par la dolomitisation.

« Dans certaines parties de la structure, en effet, une dolomitisation secondaire, localement intense, a transformé cet ensemble en modifiant parfois considérablement les propriétés. A la faveur de cette transformation, porosité et perméabilité ont pu atteindre des valeurs élevées respectivement de 35 % et 12 darcies... » (Contribution française à l'étude de la dolomitisation par *Esso-Rep* et l'*Institut Français du Pétrole*, Ve Congrès Mondial du Pétrole, New York, juin 1959.)

Le problème posé de cette manière revient à l'étude de la relation entre dolomitisation et propriété des roches réservoirs.

Le travail que nous présentons ici a été effectué dans les laboratoires de l'*Institut Français du Pétrole*. Il représente notre apport personnel à une œuvre collective beaucoup plus vaste, entreprise par les géologues de l'*Institut Français du Pétrole*.

NOTATIONS

La chimie analytique exprime généralement en grammes (ou moles) par litre de CO_3^{--} la concentration d'une solution de carbonate de soude, par exemple, sans tenir compte des phénomènes de dissociation.

Dans le cadre de cette étude nous serons amené à considérer tantôt des ions libres, tantôt des radicaux. Afin d'éviter toute confusion nous utiliserons conventionnellement la notation suivante :

$\text{Ca}^{++}, \text{CO}_3^{--}$	ions libres.
$[\text{Ca}^{++}], [\text{CO}_3^{--}]$	concentrations molaires en ions libres.
$(\text{CO}_3^{--}), (\text{CO}_3\text{H}^-)$	activités.
Ca, CO_3	atomes ou radicaux.
$[\text{Ca}], [\text{CO}_3]$	concentrations en atomes ou radicaux.

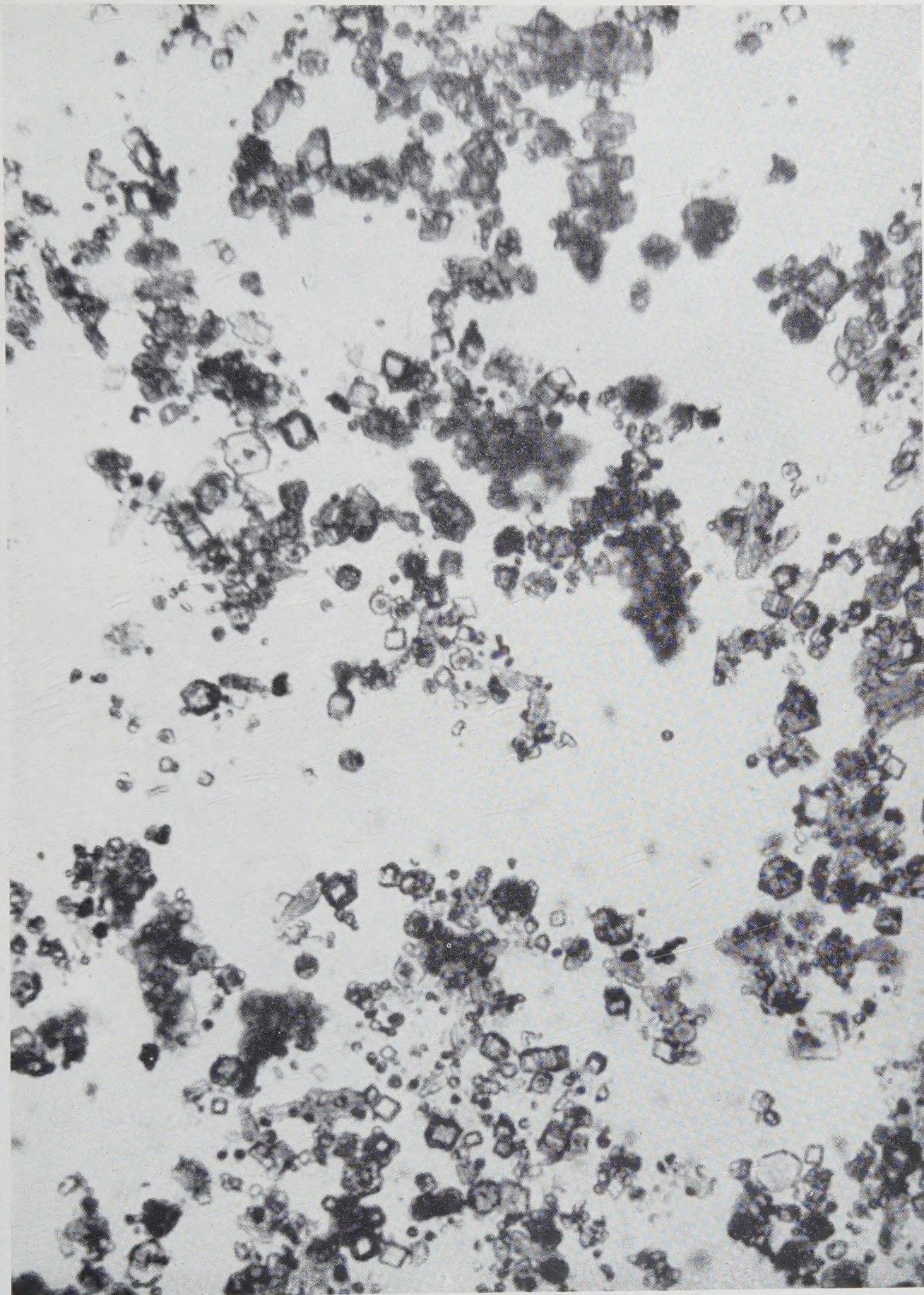
Dans le cas d'une solution comportant des radicaux avec différentes valences, la représentation la plus simple consiste à écrire les formules chimiques en équivalents : pour une solution de carbonate de soude on écrira par exemple :

$$\left[\frac{\text{CO}_3}{2} \right] = [\text{Na}]$$

I. GÉNÉRALITÉS

I. LE PROBLÈME GÉOLOGIQUE DE LA GENÈSE DES DOLOMIES

Le problème des dolomies préoccupe les géologues depuis près d'un siècle et demi. C'est en effet en 1791 que ces roches furent reconnues et caractérisées dans le Tyrol par DÉODAT de DOLOMIEU (1).



Dolomite de synthèse ($\times 400$).

Le travail géologique le plus complet sur cette question fut longtemps celui de VAN TUYL (1916) (2). La mise au point la plus récente est celle de R. W. FAIRBRIDGE (1957) (3). La question fit peu de progrès pendant longtemps, mais l'introduction de nouvelles techniques, en particulier l'utilisation des rayons X pour l'étude analytique des roches et le contrôle des minéraux de synthèse a donné au problème géologique des carbonates un regain d'intérêt, et des progrès notables ont été accomplis ces dernières années.

Envisageons analytiquement les faits d'observation pour voir ensuite comment la synthèse apporte des éléments nouveaux à la solution du problème géologique de la genèse des dolomies. C'est donc suivant la progression scientifique habituelle : observation, analyse, synthèse que nous posons ce problème.

Nous ferons tout d'abord le point de la question dans son aspect géologique le plus classique.

DÉFINITIONS

Rappelons tout d'abord que, dans l'usage français, le mot dolomie correspond à une roche, donc à une association de minéraux et celui de dolomite au minéral. Les Anglo-Saxons n'utilisent qu'un seul terme : « dolomite ».

L'usage veut que l'on distingue des dolomies dites « primaires », c'est-à-dire qui se seraient déposées directement à l'état de dolomite et des dolomies « secondaires » formées par remplacement (ou métasomatose) du carbonate de calcium par du carbonate double de Ca et Mg.

En fait, ce terme de dolomie primaire est assez ambigu, car une dolomie qui se formerait par l'accumulation de petits grains détritiques de dolomite serait une dolomie primaire au même titre qu'une dolomie de précipitation directe. Il vaut donc mieux appeler cette dernière « dolomie de précipitation chimique ». Il ne semble pas que la dolomite puisse précipiter dans les conditions naturelles actuelles. Un travail récent de ALDERMAN et SKINNER (1957) (4) signale cependant une précipitation de dolomite dans des lagunes côtières peu profondes sur la côte S-E de l'Australie. La publication ne comporte malheureusement pas de spectre de rayons X à l'appui.

Par contre il se produirait à l'époque actuelle, des précipitations ou des fixations de calcite magnésienne dans des eaux marines chaudes, par des organismes, plantes (algues calcaires) ou animaux (coquilles).

Beaucoup plus répandues dans la série géologique, les dolomies dites « secondaires » ne sont pas connues comme se formant actuellement. Parmi ces dolomies secondaires il faut distinguer :

Celles qui sont « contemporaines » ou « pénécotemporaines » de la sédimentation ;

Celles qui se sont formées beaucoup plus tard et que nous appellerons les « dolomies tardives ».

1. Dolomies contemporaines et pénécotemporaines.

Elles apparaissent en milieu marin à la base d'un cycle d'évaporites. Un cycle évaporitique normal comprend les termes suivants :

- 6) Sels de potassium ;
- 5) Halite ;
- 4) Anhydrite ;
- 3) Dolomie très fine + carbonate de calcium ;
- 2) Calcaire marin dolomitisé ;
- 1) Calcaires marins chimiques : oolithique, boue aragonitique.

Cette superposition verticale s'observe rarement en entier, mais les termes de base sont fréquents. Le terme 2 (calcaire marin dolomitisé = dolomies pénécotemporaines) est en somme le terme 1

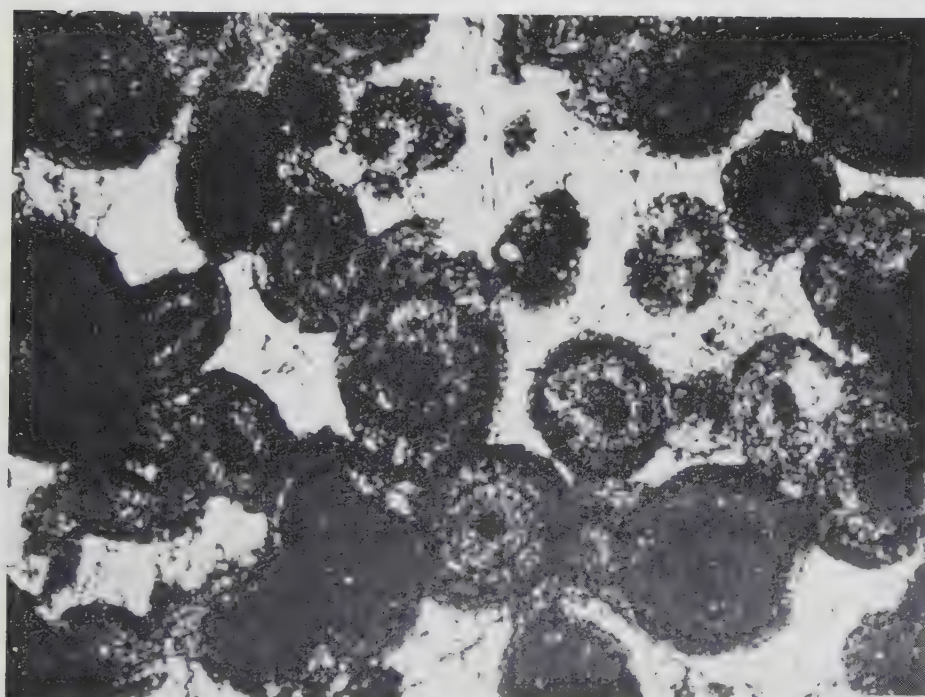
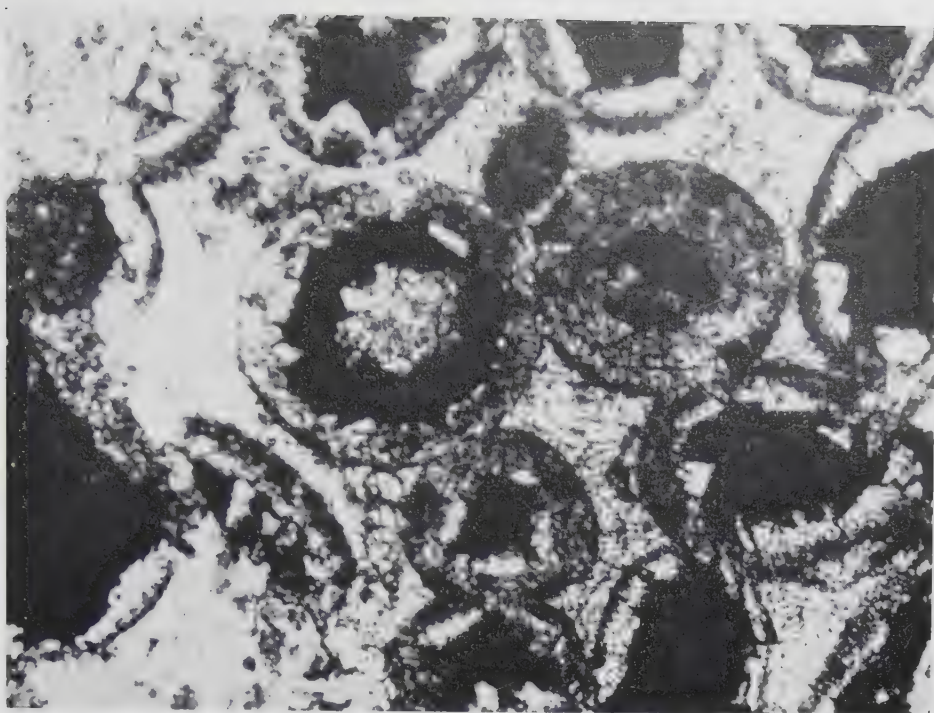


FIG. 1. — Calcaire oolithique en voie de dolomitisation.

Coloration au nitrate d'argent. On remarque les oolites restés partiellement calcaires (noir). Les cristaux de dolomite pointent vers l'intérieur de l'oolithe. Ciment dolomitique en clair. La dolomitisation progresse donc à partir du ciment. (Extrait du cours de Pétrographie de l'E. N. S. P. M. de M. VATAN.)

transformé par métasomatose en dolomie, le terme 3 correspondant surtout aux dolomies de précipitation chimique.

Cette transformation de calcaire en dolomie est très visible en plaque mince, dans le cas par exemple de calcaires oolithiques (fig. 1).

On reconnaît souvent les oolithes à l'état de « fantômes » dans une roche entièrement dolomitisée. Parfois la dolomitisation est moins poussée : seul le ciment est dolomitisé, les oolithes l'étant à peine sur les bords. Par cet exemple on saisit ainsi le mécanisme de la dolomitisation qui progresse à partir de l'espace poreux de la roche (dans le cas du calcaire oolithique, à partir des vides entre les oolithes). Une observation très générale de géologie ancienne montre que les dolomies existant sur le plateau continental disparaissent en s'éloignant des côtes. Ceci s'explique par l'existence au bord du continent :

- 1) D'une température des eaux plus élevée qu'au large ;
- 2) Par une vie organique intense (en particulier des algues qui ne peuvent prospérer que dans la zone où la photosynthèse est possible).

Sur le terrain, les dolomies pénécontemporaines se présentent généralement en couches importantes se suivant sur des distances considérables. Dans la plupart des cas, la limite supérieure de la zone dolomitisée coïncide avec la surface supérieure du banc calcaire dolomitisé. Elle est donc horizontale à l'origine. La surface inférieure de la zone dolomitisée est souvent moins régulière. Les dolomies pénécontemporaines étant généralement en couches, bien qu'elles soient nettement métasomatiques, peuvent donc se présenter dans des conditions semblables à celles des dolomies primaires. Parfois ces dolomies apparaissent simplement en taches ou lentilles de taille variable dans un banc calcaire.

Comme autre type de dolomies, apparentées aux dolomies pénécontemporaines, mais malgré tout plus tardives, il faut citer les dolomies récifales dans le cœur des atolls dont le plus connu de ce point de vue est Funafuti. On y a remarqué depuis longtemps, grâce à un forage, que la dolomie y apparaissait sous une profondeur critique de 200 m environ (c'est-à-dire une pression λ de 20 atmosphères).

2. Dolomies tardives (liées à la tectonique).

À côté de ces dolomies qui se sont formées durant un temps plus ou moins long après le dépôt du calcaire, mais toujours dans des conditions sédimentaires, d'autres dolomies se forment tardivement soit par réarrangement du magnésium dans les calcites magnésiennes, soit par des apports de solutions magnésiennes le long des cassures, failles ou diaclases, par exemple à la charnière des plis. Il semblerait que, dans bien des cas, ces dolomies tardives se formeraient à partir de dolomies pénécontemporaines, peut-être même parfois par dédolomitisation de ces dernières.

DÉDOLOMITISATION

C'est l'inverse de la dolomitisation : les cristaux de dolomite sont rongés et épigénisés en calcite. Parfois le remplacement de la dolomite en calcite est total. On ne reconnaît le cristal que par sa forme. Parfois au contraire il subsiste un squelette du cristal original de dolomite dont l'intérieur seul est calcifié. Ces phénomènes de dédolomitisation sont surtout visibles aux zones de contact calcaire-dolomie des dolomies pénécontemporaines (fig. 1 bis).

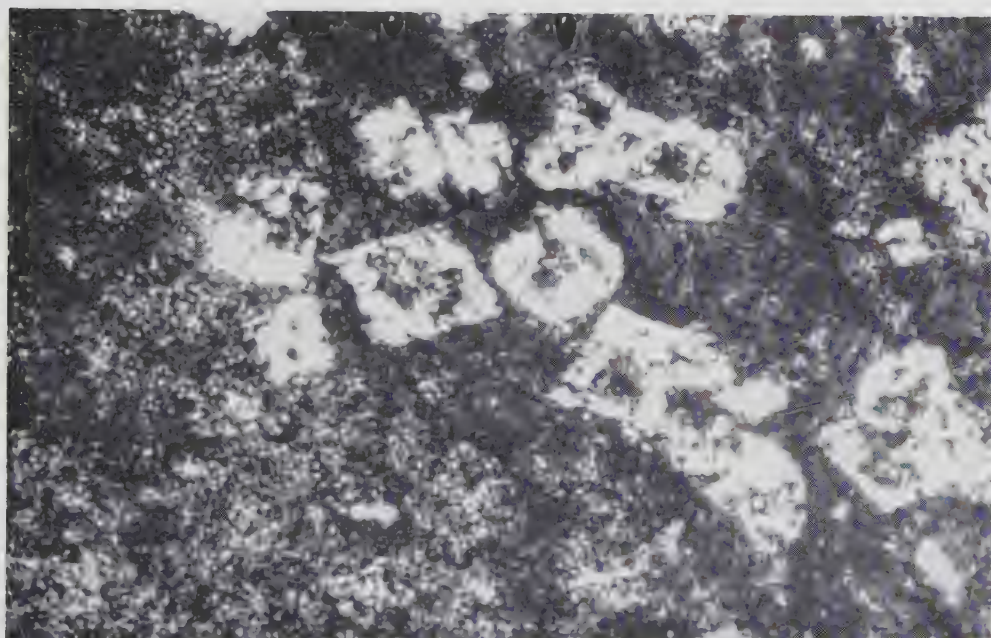
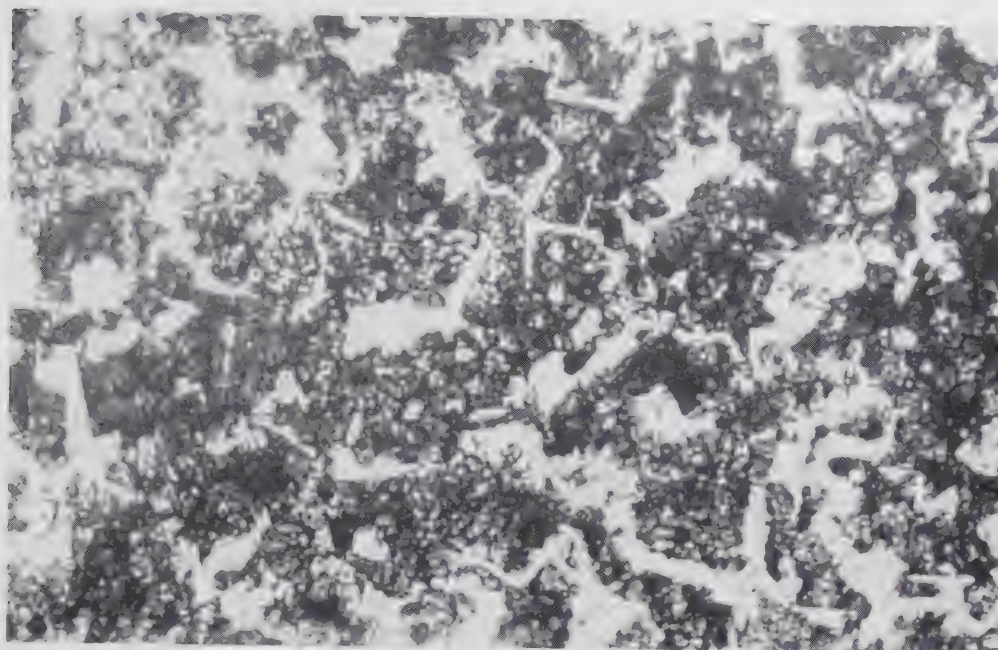


FIG. 1 bis. — Dédolomitisation.

En noir la calcite, en clair la dolomite. (Photos de Shearman, *Royal School of Mines*, Londres.)

CLASSIFICATION PÉTROGRAPHIQUE DES DOLOMIES

La classification des dolomies donnée ci-dessus est purement génétique. Il est utile d'en donner également une classification pétrographique, c'est-à-dire descriptive. En effet, la dolomie est rarement faite de dolomite pure. Le plus souvent y entre une part plus ou moins importante de minéraux étrangers, surtout de la calcite. On passe ainsi à des calcaires.

La classification la plus généralement adoptée est celle de CAYEUX (1935) (5).

Calcaire	100 %	> calcite	> 95 %	5 %	> dolomite	
Calcaire magnésien	95 %	> calcite	> 90 %	10 %	> dolomite	> 5 %
Calcaire dolomitique	90 %	> calcite	> 50 %	50 %	> dolomite	> 10 %
Dolomie calcaire	50 %	> calcite	> 10 %	90 %	> dolomite	> 50 %
Dolomie	10 %	> calcite			dolomite	> 90 %

Cependant, ainsi que le fait remarquer R. FAIRBRIDGE, cette classification contient un point faible au moins, concernant les calcaires magnésiens récents. En effet, dans ces calcaires, les cristaux de dolomite ne commencent à apparaître qu'avec 15 % MgCO_3 (en moles pour cent). En dessous de cette valeur, le magnésium est en solution solide dans la calcite. Il vaudrait donc mieux fixer à 15 % MgCO_3 la limite calcaire magnésien-calcaire dolomitique.

D'après les tentatives qui ont été faites en vue d'étudier la répartition statistique de ces différents types de roches, il semble, d'après un histogramme établi par K. CHAVE (1952) (6) pour le Paléozoïque américain, que cette distribution est bimodale : ou bien les roches approchent la composition des dolomies ou bien contiennent peu de MgCO_3 . Un histogramme du même genre établi par les géologues de l'*Institut Français du Pétrole* (7) a donné des résultats comparables.

GÉOCHIMIE DE LA DOLOMIE

Les constantes de solubilité de CaCO_3 et de MgCO_3 dans l'eau de mer, malgré les travaux de WATTENBERG et TIMMERMANN (1937) (8) sont encore mal connues. Il y a, à l'heure actuelle, environ 1,3 p. p. m. de magnésium dans l'eau de mer et 0,4 de calcium (SVERDRUP et coll.) (1942) (9). Le carbonate de calcium est souvent en état de sursaturation, en particulier dans les mers chaudes contrairement au carbonate de magnésium qui ne l'est jamais.

En a-t-il toujours été ainsi ?

LONGCHAMBON a émis l'hypothèse que les orogénèses, par exemple celles des Pyrénées, ont pu fournir du magnésium (10). D'autres auteurs comme STRAKOV (1953) (11) ont pensé que la teneur en CO_2 de l'atmosphère avait pu être plus élevée aux temps primaires.

Les essais de synthèse de la dolomite montrent les conditions physico-chimiques favorables à la genèse de ce minéral. En particulier ils devraient permettre d'écarter un certain nombre d'hypothèses ou de suggestions formulées dans le passé pour ne conserver que celles en accord avec les résultats du laboratoire.

L'intérêt de cette synthèse minéralogique sera double, si elle est réalisée dans des conditions compatibles avec les données de la géologie sédimentaire :

Elle apportera un élément nouveau à la minéralogie ;

Si elle n'apporte pas une solution définitive au problème géologique de la genèse des dolomies, elle pourra du moins préciser un certain nombre de paramètres qui lui seront favorables.

II. LES DIFFICULTÉS RENCONTRÉES DANS L'ÉTUDE DE CETTE SYNTHÈSE

« These four ions together with water are necessary and sufficient to build up all possible phases. » (J. ZERNICKE, Chemical Phase Theory, p. 13).

Dans son ouvrage remarquable, J. ZERNICKE (12) consacre un chapitre important aux « Multi-jugary Systems ».

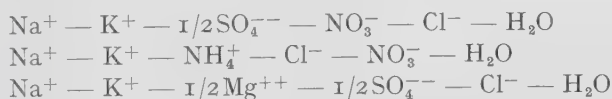
« Il est clair, écrit-il, que les systèmes ternaires comportant la température comme variable, mais sous pression constante, peuvent être aisément maniés par la loi des phases. La chose devient beaucoup plus difficile avec les systèmes quaternaires et pratiquement impossible avec les systèmes quinaires. Pourtant 4 et 5 sont vraiment de très petits nombres ; dès que nous quitterons le domaine des recherches pures de laboratoire et que nous essayerons d'étudier la formation des minéraux dans la nature ou un procédé industriel, nous rencontrerons des systèmes avec beaucoup plus de constituants. Même dans ce cas, la loi des phases pourra être d'un grand usage, non pas en considérant ces systèmes à n constituants, mais en réduisant le nombre de composants grâce à certains artifices. L'emploi de ce dernier mot dit clairement qu'il n'existe pas de règle toute faite en la matière, mais le mieux consiste à en donner quelques exemples. » Et il étudie en quelques pages l'eau de mer et les sels qu'elle dépose.

Approchons de plus près ces systèmes quinaires (1).

« Et d'abord quels sont-ils ? Les deux premiers sont constitués à partir de K^+ , Mg^{++} , CO_3^{--} , Cl^- , CO_2 , H_2O d'une part, Na^+ , NH_4^+ , CO_3^{--} , Cl^- , CO_2 , H_2O , d'autre part. Le premier système décrit le procédé Engel de fabrication du carbonate de potassium à partir du chlorure, en présence de carbonate de magnésium. Le second système quinaire sert de base à la fabrication industrielle de la « soude à l'ammoniaque. »

Ces systèmes sont constitués par une paire de sels réciproques et l'eau, plus une cinquième substance, le CO_2 , qui apparaîtra aussi bien dans les phases liquides que gazeuses. Les complications inhérentes aux équilibres apparaissent déjà.

Trois autres systèmes quinaires actuellement utilisés dans l'industrie :



ne sont connus d'après J. ZERNICKE que pour certaines températures. Mais pour les deux premiers systèmes, contenant du CO_2 , les données numériques publiées à ce jour dans la littérature sont insuffisantes pour construire le diagramme de solubilité même à une seule température.

Nous soumettons au lecteur un exemple : la nature des phases solides déposées à 25°C par des solutions dans le système quinaire $Na^+ - K^+ - \frac{1}{2}Mg^{++} - \frac{1}{2}SO_4^{--} - Cl^- - H_2O$ (qui ne comporte pas d'ion susceptible de quitter la phase liquide pour passer dans la phase gazeuse) est représentée sur la figure 2 extraite de l'ouvrage de ZERNICKE. Chaque élément de volume de ce prisme correspond à un minéral bien déterminé qui sature une solution de composition quinaire. On y relève par exemple le domaine d'existence de l'epsomite $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Faut-il ajouter que ce diagramme valable à 25°C ne le sera vraisemblablement plus à 50°C ?

(1) En réalité, ces systèmes sont sénaires. Mais l'eau jouant le rôle particulier de solvant commun des autres constituants l'auteur préfère mettre en évidence ce caractère particulier en les dénommant « systèmes quinaires plus l'eau ».

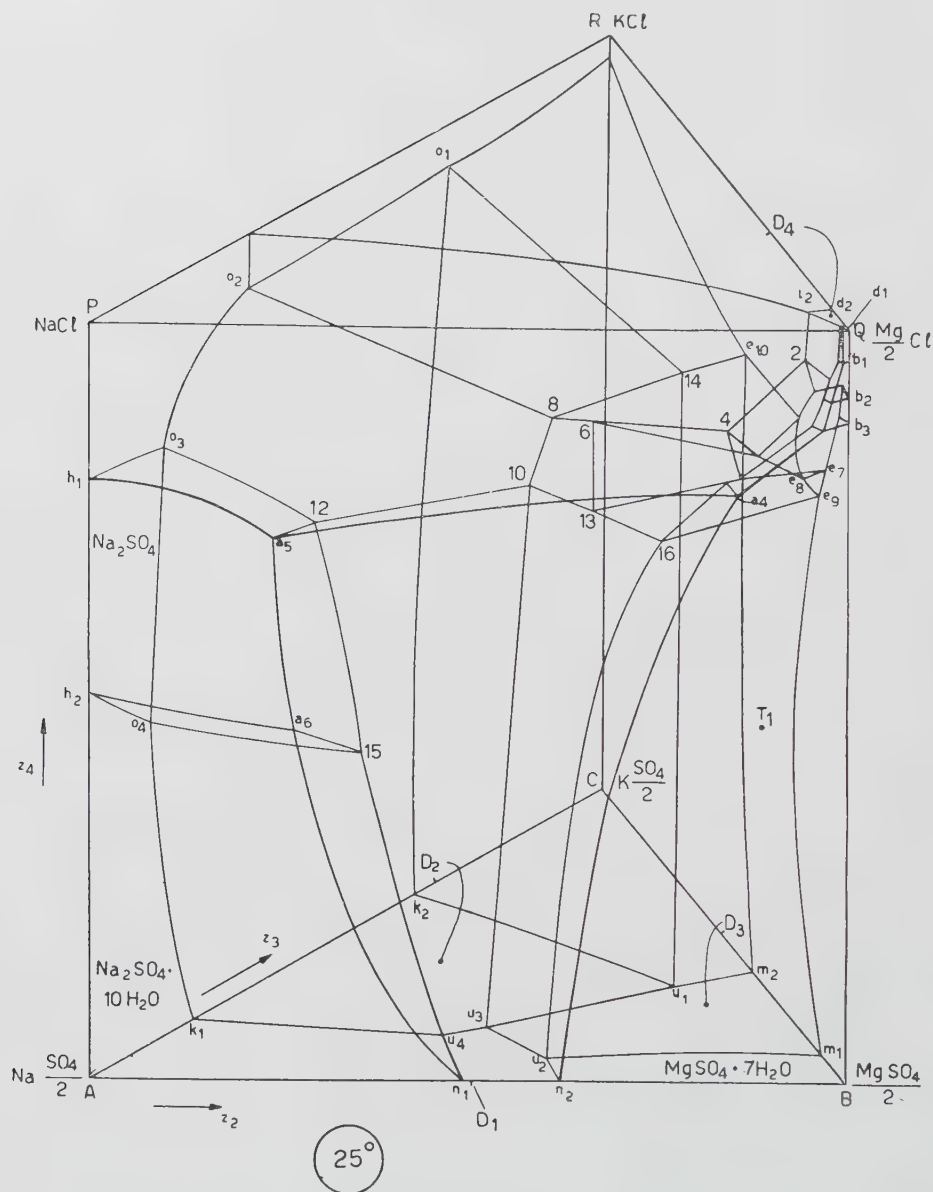


FIG. 2. — Système quinaire formé par un système quaternaire de 3^e espèce plus l'eau. Quantité d'eau éliminée. Quelque peu simplifié au voisinage de Q.

$$z_2 = \frac{1/2 \text{ Mg}}{\text{Na} + 1/2 \text{ Mg} + \text{K}}, \quad z_3 = \frac{\text{K}}{\text{Na} + 1/2 \text{ Mg} + \text{K}}, \quad z_4 = \frac{\text{Cl}}{1/2 \text{ SO}_4 + \text{Cl}}$$

d'après *Chemical Phase Theory* par J. ZERNIKE, p. 417. Kluwer, Anvers, 1955.

Les deux premiers systèmes quinaires cités présentent une complication sérieuse par la présence de CO_2 qui implique à priori l'existence d'une phase gazeuse. Les équilibres devront s'établir en système clos (ou fermé) ; mais alors la pression de la phase gazeuse dépendra du volume de cette phase. L'analyse chimique de cet équilibre théoriquement possible — il suffit d'analyser chacune des trois phases solide, liquide, gazeuse — s'avère d'une complexité sérieuse du point de vue technique : pour analyser, il faut « ouvrir » le système fermé. La phase gazeuse prend alors un volume infini : l'équilibre est rompu, les résultats des analyses chimiques sont sans signification.

La synthèse de la dolomite telle que nous la présentons dans cette étude a été effectuée dans un système sénaire plus l'eau :



à diverses températures.

A priori l'établissement intégral d'un tel système d'équilibre — qui ne comporte seulement que les ions principaux de l'eau de mer — sera plus laborieux que tous les systèmes quinaires précédemment énoncés. Un tel travail nécessiterait des expériences par milliers, peut-être par dizaines de mille. Un chercheur isolé ne saurait y suffire.

Nous pensons que, par ces lignes, le lecteur se sera rendu compte du travail que demanderait l'établissement du « diagramme de solubilité complet de la dolomite ». Pour conclure ce chapitre, laissons J. ZERNICKE nous donner le programme expérimental d'étude du système quinaire $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - 1/2\text{CO}_3^{--} - \text{Cl}^- - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

« Nous partons de la paire de sels réciproques $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{CO}_3\text{H}^- - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$. Le système à étudier est disposé dans un cylindre muni d'un piston, le tout thermostaté à la température $T^\circ\text{C}$. Nous partons successivement avec un, deux, trois, quatre des sels NH_4Cl , NaCl , NH_4HCO_3 , NaHCO_3 et un peu d'eau. Nous déterminons la pression en fonction du volume des gaz, puis en même temps nous analysons d'une manière continue la phase gazeuse et la solution. Enfin nous identifions la nature des phases solides qui déposent.

Si ceci était effectué pour un grand nombre de solutions, de compositions variables et sur toute une gamme de températures, alors les résultats obtenus devraient nous permettre d'élucider complètement le procédé dit de « la soude à l'ammoniaque ».

Avouons-le ici, nous avons reculé devant un tel travail. Bien sûr nous ne disposions pas d'un cylindre à piston, mais le courage et la patience nous ont fait défaut également. Nous nous sommes limité à une étude le plus souvent qualitative n'usant du quantitatif que dans les dernières expériences.

III. NATURE CRISTALLOGRAPHIQUE DU PROBLÈME

Du point de vue chimique, la dolomite répond à la formule d'un carbonate double de calcium et de magnésium $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, contenant autant d'atomes de Ca que de Mg : son rapport Ca/Mg est égal à l'unité.

Depuis les travaux de W. F. BRADLEY (13) consacrés à l'étude de sa structure cristalline, nous savons qu'un trait particulier de la dolomite réside dans l'ordonnance des plans d'atomes de Ca et Mg dans le réseau cristallin. Le minéral est donc un « composé défini » par opposition à la terminologie « cristal mixte » ou « solution solide ».

Les caractéristiques cristallographiques comparées à celles de la calcite et de la giobertite, avec lesquelles elle présente des relations d'isomorphisme, sont les suivantes :

CaCO_3 calcite.....	46° 07	6,37 Å	} (38)
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ dolomite.....	47° 30'	6,01 Å	
MgCO_3 giobertite.....	48° 10'	5,62 Å	

L'ordonnance des plans de Ca et Mg dans le réseau cristallin se traduit par un abaissement de la symétrie de la structure de la calcite.

Les diagrammes de diffraction comportent des réflexions additionnelles qui n'existent pas dans le spectre X de la calcite. Ces réflexions dites « réflexions d'ordre » (fig. 3) correspondent aux plans

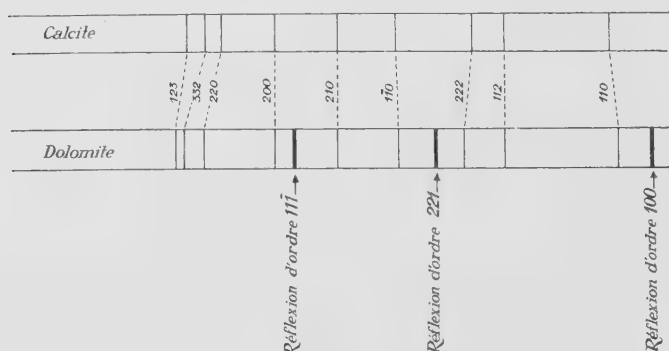


FIG. 3. — Comparaison des spectres de diffraction X DEBYE-SCHERRER de la calcite et de la dolomite.

hkl (100), (221), (111), etc., ces indices étant choisis sur la maille rhomboédrique vraie et non pas la maille rhomboédrique de clivage. La figure 4 indique la correspondance entre ces deux mailles (extrait de WYCKOFF (14) et H. STRUNZ (38)).

Nous rencontrerons également en cours d'étude des carbonates mixtes contenant du calcium et du magnésium en proportions variables. Leurs formules chimiques peuvent s'écrire $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{CO}_3)$ avec $0 < x < 1$. Ces solutions

solides à structure rhomboédrique du type calcite se caractérisent par une maille qui se dilate ou se rétrécit suivant le sens de la substitution (Ca dans MgCO_3 ou Mg dans CaCO_3). A l'analyse, les raies de diffraction X des spectres Debye-Scherrer sont systématiquement décalées dans les diagrammes. La variation des paramètres du cristal permet d'ailleurs de calculer le degré de substitution de Ca par Mg, si l'on dispose d'une courbe d'étalonnage. La loi de Végard pour les solutions solides est alors appliquée (15).

Les solutions solides ne présentent pas d'ordonnance périodique des atomes Ca et Mg ; le magnésium s'est substitué au hasard dans le réseau de la calcite. Le désordre des atomes Ca et Mg caractérise ces « calcites magnésiennes », le plus souvent d'origine organique (K. CHAVE) (16). Les organismes calcaires des mers chaudes fixent jusqu'à 25 % en moles de MgCO_3 dans leurs coquilles. Mais il ne semble pas que ce chiffre puisse être dépassé. Les spectres X DEBYE-SCHERRER de ces coquilles ne montrent pas de réflexions d'ordre.

D. L. GRAF et J. R. GOLDSMITH (1956) (17) (18) ont observé que les dolomites synthétiques formées dans des conditions expérimentales diverses (hautes températures et hautes pressions) se développent en passant par un stade intermédiaire, la « protodolomite ». D'après ces auteurs, les protodolomites contiennent plus de 50 % de CaCO_3 en mole dans leur structure (pratiquement autour de 55 %) et les diagrammes de diffraction X montrent de faibles (parfois même absentes) réflexions d'ordre. Ces matériaux imparfaitement organisés se rapprochent de la dolomite idéale tant par leur composition que par leur structure, à condition de les maintenir un temps suffisamment long à une température élevée et adéquate. Ces auteurs supposent que de faibles quantités d'une phase calcite se forment parallèlement.

Les réflexions d'ordre constituent donc le critère analytique le plus fin en vue d'identifier le minéral pur « dolomite ». L'analyse chimique est impuissante à déterminer la différence entre la dolomite (fig. 5 e) et une protodolomite (fig. 5 d) qui aurait un rapport Ca/Mg égal à l'unité, puisque cette différence repose sur une notion ordre-désordre (degré d'ordre à grande distance). Quant à la mesure des

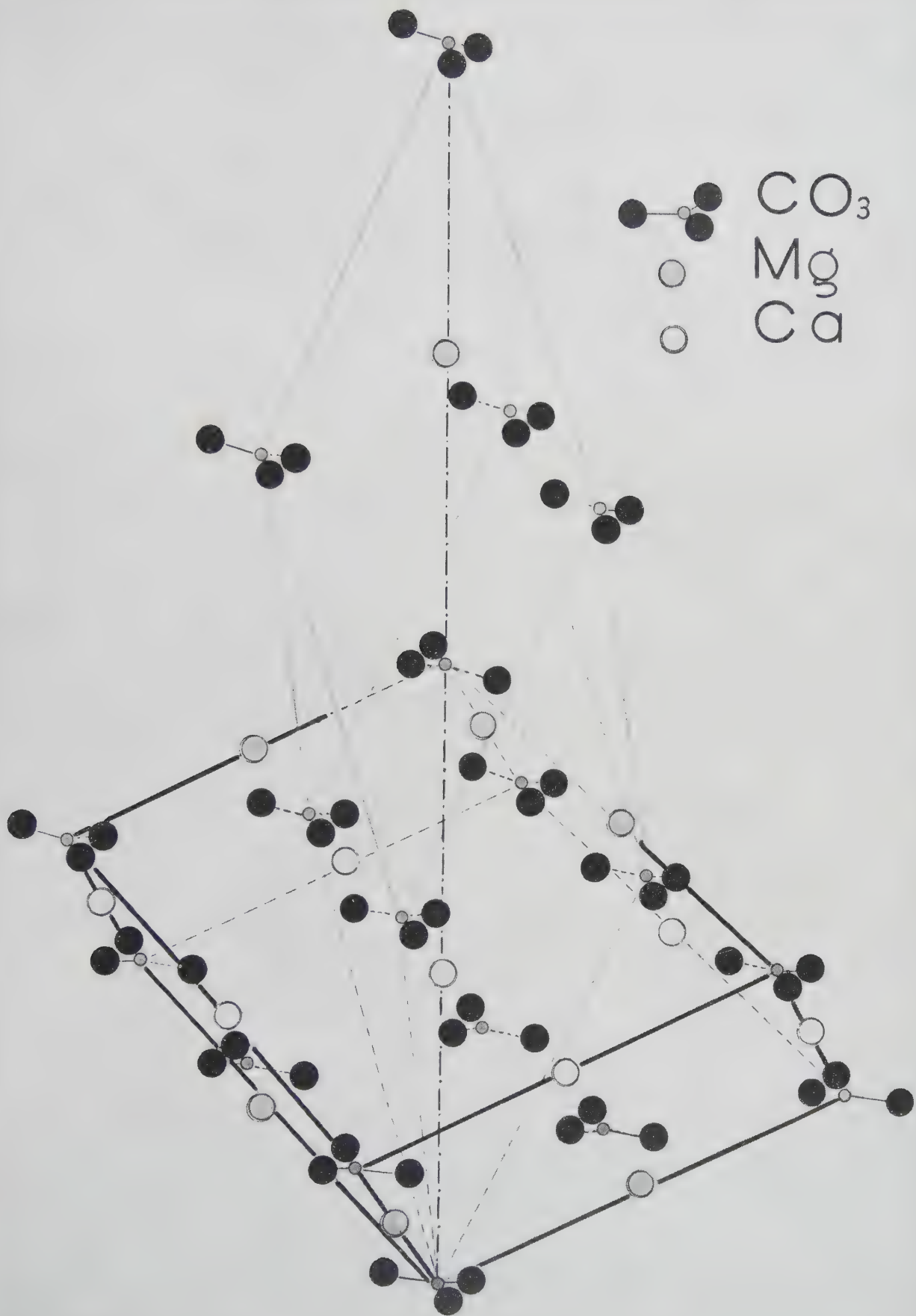


FIG. 4. — Relation entre 1/8 de la maille du rhomboédre de clivage (aplatis par la perspective) et la maille vraie (rhomboédre allongé) de la dolomite.

indices de réfraction en vue d'identifier un cristal, il faut être extrêmement prudent puisque la relation existant entre le degré de substitution de Ca par Mg (et réciproquement) et la variation de ces indices n'est pas connue à priori.

En conclusion :

1) La diffraction X constitue le moyen analytique de choix pour différencier tous ces types de minéraux — calcites magnésiennes, protodolomites, dolomite vraie. Nous l'avons utilisée d'une manière systématique pour contrôler et décider de la nature des phases solides obtenues dans nos synthèses.

2) Il ne suffit pas d'obtenir des rhomboédres pour conclure à la synthèse de la dolomite. Une micrographie ne prouve rien et, dans l'état actuel de nos connaissances, un indice de réfraction est

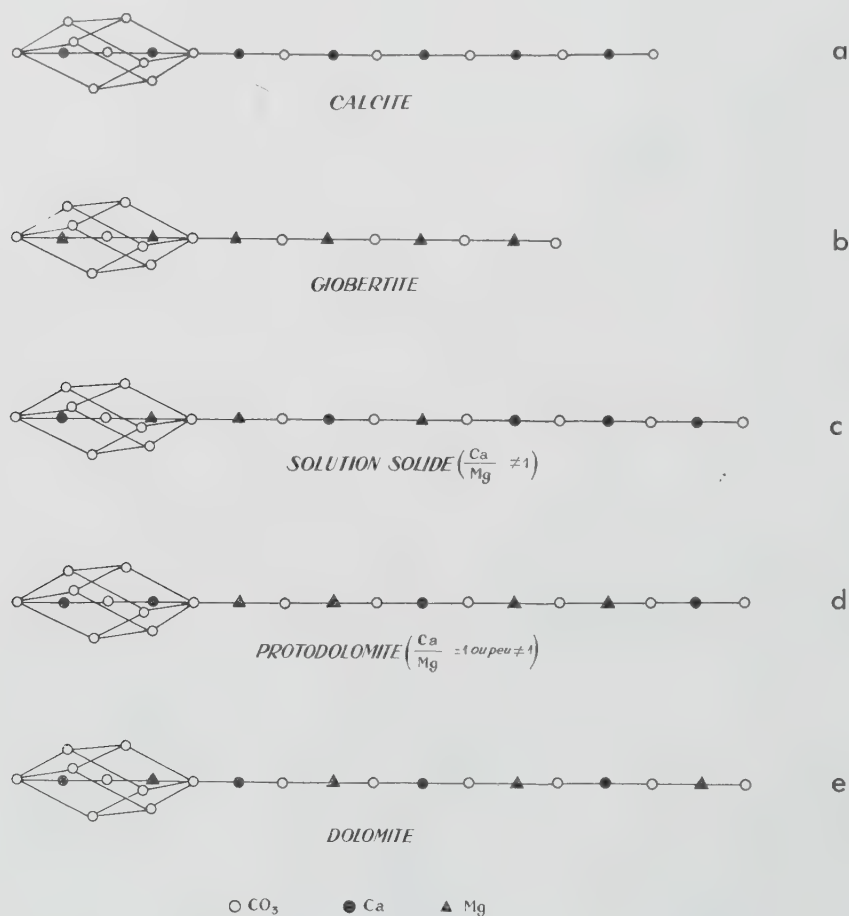


FIG. 5. — Positions relatives des atomes dans les carbonates rhomboédriques de Ca et Mg.

sujet à discussion. La synthèse de la dolomite a été annoncée plusieurs fois dans le passé, mais une contre-expérience montre que le minéral obtenu ne passe pas le test de la diffraction X.

Il y a donc lieu d'être très exigeant dans l'étude analytique de ce minéral.

IV. BIBLIOGRAPHIE SUR LES ESSAIS DE SYNTHÈSE DE LA DOLOMITE

Plutôt que de se livrer à une énumération chronologique des tentatives de synthèse de ce minéral il est plus profitable de les présenter suivant la nature des mécanismes physico-chimiques sur lesquels les auteurs se sont appuyés. La bibliographie montre alors que ces mécanismes peuvent être rangés en trois classes :

Les mécanismes de diffusion : réaction solide-gaz ;

La synthèse hydrothermale : réaction solide-H₂O ;

Les phénomènes de solubilité : réaction solide-solution, réaction solution-solution.

1. Les mécanismes de diffusion en phase solide.

HARKER et TUTTLE en 1955 (19) ont étudié le système ternaire CaO—MgO—CO₂ et semblent avoir obtenu de la dolomite aux hautes pressions et températures. Leurs travaux peuvent être condensés dans le tableau I.

Cette synthèse à haute température et à haute pression de CO₂ ne correspond pas du tout aux données de la géologie sédimentaire et de la géochimie et nous ne discuterons pas plus avant tous les problèmes qu'elle soulève lorsqu'on essaie de la transposer sur le terrain.

TABLEAU I.

	MATÉRIAUX INITIAUX	T (° C)	DURÉE (h)	PRODUITS OBTENUS
1	Calcite + Magnésite.	900	0,5	C ₂₄ % M + D ₄₃ % M
2	M _{excès} + C.	900	0,5	M ₂ % C + D _{45,5} % M
3	M _{excès} + C.	820	4	M _{1,5} % C + D ₄₆ % M
4	C _{excès} + M.	800	8	C ₁₆ % M + D _{43,5} % M
5	C _{excès} + M.	800	48	C _{17,5} % M + D _{43,5} % M
6	C _{excès} + M.	800	120	C _{17,5} % M + D _{43,5} % M
7	C _{excès} + M.	700	240	C ₁₁ % M + D _{43,5} % M
14	C + M.	500	60	C _{5,5} % M + D ₄₄ % M
15	C 16,5 % M + D 43,5 % M.	500	312	C _{5,5} % M + D ₄₅ % M
16	M _{excès} + C.	500	576	C ₆ % M + D _{45,5} % M

C = calcite M = magnésite (ou giobertite).

La composition théorique de la dolomite donne 46,5 % de MgCO₃.

C_x % M = calcite magnésienne à x % de MgCO₃.

D_y % M = dolomite à y % de MgCO₃.

Tous les essais ont été effectués à des pressions de CO₂ comprises entre 45 000 et 20 000 lb/sq. in. pour éviter la décomposition des carbonates (soit de 3 150 à 1 400 atm.).

Un second aspect des mécanismes de diffusion en phase solide a été très largement développé par GRAF et GOLDSMITH (1955-1956) (20) (17).

Les études portaient sur le point suivant : est-ce qu'une solution solide du type calcite magnésienne, existant dans la nature :

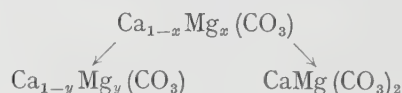


qui est instable, peut conduire à la formation de dolomites par diffusion des atomes de Ca et Mg ?

A priori rien ne s'y oppose, mais nous devrions observer à côté de la dolomite formée par ce procédé « d'exsolution » (21) une phase supplémentaire. En effet, le mécanisme de décomposition devrait conduire à un certain nombre de phases (au minimum deux) qui seraient :

Une phase plus riche en magnésium }
 Une phase plus riche en calcium } par rapport à la calcite magnésienne de départ.

Dans le cas le plus favorable on aurait un schéma du type suivant :



avec $y < x$.

D. L. GRAF et J. R. GOLDSMITH ont réussi à synthétiser la dolomite à partir de calcites magnésiennes dans des conditions identiques (température, pression de CO_2) à celles de la synthèse à partir de $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ vue précédemment. Il semble bien d'ailleurs que la calcite magnésienne soit une étape intermédiaire entre $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ d'une part et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ d'autre part. Ce serait la première étape de la diffusion en phase solide.

« Le point significatif (*loc. cit.*) de leur étude est qu'aux températures élevées, la mobilité ionique est assez grande pour permettre une mise en ordre des cations Ca^{++} et Mg^{++} qui conduit à la dolomite. Mais, en dessous de 400°C , la vitesse de réaction devient si lente qu'il est impossible de détecter de la dolomite par diffraction X après des centaines d'heures. »

Un tel mécanisme semble difficilement transposable du laboratoire dans la nature. On peut en effet souligner les points suivants :

- 1) Les hautes températures et pressions : 800°C , 40 000 lb/sq. in. (2 800 atm.) ;
- 2) La faible teneur (relative) en Mg des calcites magnésiennes qui ne semblent pas pouvoir dépasser 20 % environ en MgCO_3 , comme l'a montré KEITH CHAVE (16) ;
- 3) Les vitesses de diffusion infiniment lentes aux basses températures ;
- 4) L'inexistence dans les échantillons naturels étudiés, où la calcite et la dolomite coexistent, d'une phase supplémentaire qui constituerait une étape intermédiaire ou qui serait issue du procédé d'« exsolution » (1) ;
- 5) Une remarque importante. Tous ces procédés conduiraient à l'obtention de calcite et de dolomite à l'état de mélange. Théoriquement, on ne devrait jamais obtenir la dolomite seule dans la nature ;
- 6) La dolomitisation des calcaires ne pourrait s'expliquer raisonnablement par les mécanismes de diffusion. Outre les conditions de température et de pressions extraordinaires exigées par ce procédé, la diffusion ne saurait s'opérer sur d'aussi grandes distances que celles sur lesquelles le phénomène de dolomitisation secondaire est observé. D'autre part, la dolomitisation d'une tonne de calcite exigerait l'apport de 120 kg de magnésium et l'évacuation de 200 kg de calcium en phase solide.

2. La synthèse hydrothermale.

En 1956, D. L. GRAF et J. R. GOLDSMITH étudient la possibilité de la synthèse de la dolomite par voie hydrothermale. Ils utilisent trois types de matériaux de départ :

- 1) Des calcites magnésiennes naturelles ayant des substitutions en magnésium de 17 ; 21 ; 17,5 ; 12 ; 8 ; 6 et 7 % ;
- 2) Des gels d'aragonite et d'hydrocarbonate de magnésium coprécipités ;
- 3) Des carbonates en gels dont l'analyse chimique seule était connue : en particulier la nature des phases cristallines en formation était ignorée.

(1) Une publication récente de GRAF et GOLDSMITH signale l'existence de protodolomites naturelles (18).

Les températures s'étalent dans ces essais de synthèse entre 200 et 400°C pour les deux premiers types de matériaux. Pour les carbonates en gels, les essais furent tentés entre 25 et 387°C.

Pour les calcites magnésiennes dont la teneur en MgCO_3 est systématiquement inférieure à 25 %, les tentatives de synthèse hydrothermale de la dolomite sont toutes négatives ou du moins non probantes. Par contre, les gels en $\text{Ca}_{0,48}\text{Mg}_{0,52}$ et $\text{Ca}_{0,22}\text{Mg}_{0,78}$ semblent plus aptes à se transformer en dolomite. Ceci souligne l'importance du rapport Ca/Mg . De plus, certaines expériences montrent la formation de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Le bilan des constituants indique que du CO_2 a été libéré. En présence d'eau il doit donc y avoir reformation de CO_3H^- et, par suite, de bicarbonates. Il ne semble pas que les auteurs aient soupçonné le rôle de la phase gazeuse dans ces expériences. Quoi qu'il en soit, les températures sont encore trop élevées pour être acceptées par la géologie sédimentaire.

3. Les mécanismes de précipitation.

Une caractéristique des mécanismes de précipitation que nous allons étudier maintenant par opposition aux mécanismes de diffusion et à la synthèse « hydrothermale » ⁽¹⁾ de D. L. GRAF et J. R. GOLDSMITH tient dans le fait suivant :

Dans l'étude des phénomènes de diffusion et de synthèse hydrothermale, il existe une phase solide de départ. On présume donc la nature de cet état solide : calcite magnésienne, gel, mélange $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$. On cherche alors à faire évoluer le système d'un état instable vers un état plus stable tandis que, dans les mécanismes de précipitation, le point de départ est constitué par des solutions.

a. Précipitation par variation de pH.

Les expériences faites sur des solutions de CaCl_2 et de MgCl_2 en vue de coprécipiter les deux carbonates par action du carbonate de sodium, d'ammonium ou les bicarbonates correspondants, montrent que l'on obtient en réalité deux phases. Dans certains cas, avec le bicarbonate de sodium et à ébullition des solutions, il se forme des calcites magnésiennes, mais, généralement, la teneur en magnésium est faible.

Les mêmes expériences effectuées sur l'eau de mer (22) (23) par LUCAS (1942), BARON et PESNEAU (1955) conduisent aux mêmes conclusions. On précipite, d'une part, des minéraux du type CaCO_3 et, d'autre part, des hydrocarbonates de magnésium.

A 25°C par exemple, le calcium se dépose sous forme de calcite ou de monohydrate de carbonate de calcium (ce dernier se dépose dans l'eau de mer). Parallèlement apparaît la nesquehonite $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La vatérite est observée transitoirement.

A 100°C l'aragonite se dépose à côté de l'hydromagnésite $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Ceci peut s'expliquer, car en réalité il n'y a pas coprécipitation mais deux précipitations successives, le CaCO_3 déposant le premier, de sorte que le carbonate magnésien n'apparaîtra dans le précipité qu'une fois les germes cristallins de CaCO_3 déjà formés. La formation du carbonate double ne sera plus possible.

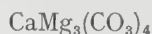
b. Les diagrammes de solubilité.

Les mécanismes de solubilité semblent les plus aptes à fournir une explication de la genèse de la dolomite, dans des conditions conformes aux vues de la géologie et de la géochimie. Dès 1946, TEODOROVIC (24) mentionne l'influence de la minéralisation de l'eau de mer sur la solubilité des carbonates de calcium et de magnésium. Il considère la dolomite comme un sel du second type des sels doubles de VAN'T HOFF et propose d'expliquer la dolomitisation par une resolubilisation du carbonate de calcium par des solutions riches en bicarbonate de magnésium.

⁽¹⁾ Par « hydrothermale » nous entendons synthèse en phase liquide à des températures supérieures à 100°C, sans impliquer aucune hypothèse métamorphique.

Dans la nature, on a constaté que la dolomite est très souvent associée à la calcite. Par ailleurs, la giobertite (ou magnésite) naturelle, beaucoup moins courante, contient souvent comme impureté, la dolomite. C'est le cas, par exemple, de la giobertite d'Eubée en Grèce. Le fait de ne jamais obtenir — ou exceptionnellement — de calcite à côté de la giobertite dans les essais de synthèse hydrothermale de D. L. GRAF et J. R. GOLDSMITH pourrait s'expliquer par les diagrammes de solubilité : le domaine d'existence de CaCO_3 (calcite) n'aurait aucun point commun avec celui de MgCO_3 (giobertite) dans le diagramme du système $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aux températures envisagées. Les expériences sur la synthèse hydrothermale seraient alors susceptibles d'une interprétation nouvelle à la lueur des mécanismes de solubilité (25). Les associations entre carbonates conduisent à admettre une séquence naturelle allant de CaCO_3 (calcite) à MgCO_3 (giobertite) en passant par $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomite). De plus, la découverte récente dans deux bassins dolomitiques, l'un aux U. S. A. et l'autre en France, d'un minéral nouveau, la huntite, apporte une nouvelle présomption en faveur des hypothèses sur les mécanismes de solubilité.

La huntite, carbonate double rhomboédrique, a pour formule chimique (43) :



Son diagramme de diffraction X (*A. S. T. M. Index to the X Ray Powder Data File*, n° 60462) est totalement différent de ceux de la série calcite, dolomite, giobertite, indiquant qu'il s'agit non pas d'une solution solide mais d'un composé défini.

O. BÄR (1924) (26) est le premier chercheur à notre connaissance ayant suggéré que la formation des dolomites pouvait se représenter dans un diagramme de solubilité. Il représentait le système $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ sous forme tétraédrique. S'appuyant sur la « solubilité incongruente » (1) de la dolomie dans certaines conditions de température et de pression de CO_2 , il expliquait ainsi la raison pour laquelle les solutions de dolomite ne redonnaient pas ce minéral par évaporation.

FAUST et CALLAGHAN (1948) (27) reprennent la thèse de BÄR pour expliquer le mécanisme de formation des eaux magnésiennes à Current Creek Valley.

YANAT'-EVA (28) (29) en 1950 et 1954 reprend le problème et étudie les valeurs des solubilités des trois carbonates (calcite, dolomite, giobertite) aux pressions partielles de CO_2 : 0,0012 et 1 atm. et aux températures 25°, 55°, 70° C. Cet auteur souligne à nouveau la solubilité incongruente de la dolomite dans certaines conditions de température et de pression de CO_2 et établit le diagramme

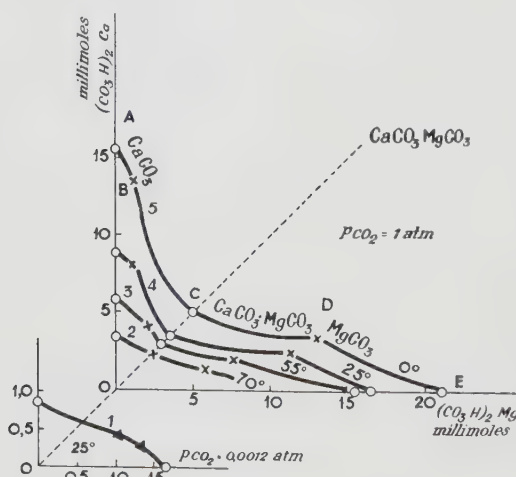


FIG. 6. — Diagramme de solubilité d'après Yanat'eva.

de la figure 6 en mesurant les solubilités de :

(1) Lorsque l'on peut solubiliser jusqu'à saturation un composé défini avant sa dissociation totale, la solubilité est dite congruente et la nappe de cristallisation du composé, aux dépens de la phase liquide, s'étend autour de son joint figuratif. Mais il peut arriver que le composé défini se décompose complètement quand il se dissout (solubilité incongruente) ; on ne peut alors obtenir la cristallisation à température constante du système liquide qui présente la composition du composé défini considéré ; son point figuratif se trouve ainsi extérieur au domaine des compositions liquides susceptibles de le fournir par cristallisation (Pascal, *Chimie générale*, t. 2).

CaCO_3	point A
$\text{CaCO}_3 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	point B
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	point C
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{MgCO}_3$	point D
MgCO_3	point E

De cette manière, l'auteur postule pour les conditions (p_{CO_2} , T^0) envisagées, d'abord la nature des phases cristallines, puis le nombre des nappes de solubilité. Or, pour ne souligner que deux faits, il est bien connu d'une part que, sous la pression $p_{\text{CO}_2} = 0,0012$ atm. et à 25°C , les solutions ne laissent pas déposer la giobertite MgCO_3 , mais la nesquehonite $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, et que, d'autre part, la huntite $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ existe et qu'il doit lui correspondre une nappe de dépôt dans les diagrammes sous certaines conditions (p_{CO_2} , T^0).

Pour obtenir un diagramme de solubilité exact, il ne faut pas dissoudre les carbonates, mais les faire déposer, cristalliser à des températures et pressions de CO_2 connues, à partir des solutions de calcium et de magnésium. De cette manière, on ne présume en rien de la nature de la phase cristalline qui apparaîtra.

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. CHOIX D'UN MÉCANISME PHYSICO-CHIMIQUE

L'analyse des trois grandes tendances révélées par la bibliographie consacrée aux essais de synthèse de la dolomite fait apparaître un certain nombre de conclusions qu'il convient de souligner brièvement pour orienter les grandes lignes de la partie expérimentale et motiver le choix de la méthode de synthèse.

Des mécanismes de diffusion en phase solide (19) (20), les auteurs espèrent une transformation du solide sur lui-même ; leur hypothèse s'appuie sur le fait que le minéral étudié n'est pas stable sous certaines conditions de température. Les atomes prennent alors une configuration d'équilibre différent, le solide passe de la forme A à la forme B. C'est le cas de la transformation aragonite-calcite immédiate à 450°C . De même une calcite magnésienne $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{CO}_3)$ peut se dédoubler en calcite + dolomite d'après un schéma de D. L. GRAF et de J. R. GOLDSMITH. Mais la cinétique de ces réactions extrêmement lentes aux basses températures oblige les auteurs à employer des températures très élevées (autour de 800°C) pour observer une transformation quelconque des calcites magnésiennes dans un temps raisonnable. Corollairement, pour prévenir la dissociation des carbonates à de telles températures, de fortes pressions de CO_2 deviennent nécessaires ($2\,000 \text{ kg/cm}^2$). Or la dolomite est une roche sédimentaire et sa synthèse doit s'effectuer par des moyens beaucoup plus modestes.

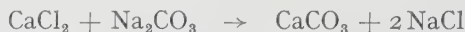
Dans les synthèses hydrothermales de D. L. GRAF et J. R. GOLDSMITH, un minéral métastable, calcite magnésienne par exemple, ou un mélange biphasique de minéraux (carbonate de calcium + hydrocarbonate de magnésium) constitue le point de départ. En contact avec l'eau, les minéraux évolueraient de la manière suivante :



Cette transformation comporte en réalité deux stades : solubilisation de A et B, précipitation de C. De ces deux réactions successives la plus lente impose sa vitesse d'après les lois de la ciné-

tique chimique. KASAKOV et coll. (30) signale qu'au bout de plusieurs mois, les solutions de bicarbonates de magnésium en présence de phases solides carbonatées ne sont pas encore en équilibre.

Les mécanismes de précipitation présentent l'avantage de partir uniquement de solutions ; initialement ce sont des réactions en phase homogène (liquide-liquide) dont la vitesse est quasi infinie. La réaction de précipitation :



en donne un exemple.

Or les dolomites primaires observées dans la nature sont dites aussi « de précipitation directe » ou « évaporites ». Synthétiser la dolomite à partir des solutions constitue le procédé le plus proche de la réalité naturelle. Par surcroît, le procédé le plus logique se trouve être également le plus rapide.

Il ne fait donc aucun doute qu'il mérite d'être choisi à priori.

II. SYNTHÈSE D'UNE DOLOMITE DE PRÉCIPITATION DIRECTE

1. Essai de synthèse dans le système.



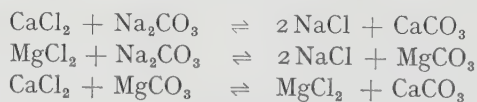
a. Degré du système.

Ce système contient cinq ions et de l'eau. Sur ces cinq ions, trois sont de même polarité ; sept substances primaires apparaîtront dans ce système. Ce sont :



chacune des six premières substances pouvant être déposées sous forme d'hydrate, s'il y a lieu.

Les six premières substances constituant entre elles trois groupes de paires de sels réciproques :



Chacune de ces trois équations peut être obtenue par addition ou soustraction des deux autres ; il n'existe donc que deux équations indépendantes. Sept substances et deux équations chimiques définissent donc un système quinaire.

b. Étude du système à 25° C.

Des solutions de chlorure de magnésium et de calcium sont préparées à partir des chlorures hydratés. Elles sont ajustées à la concentration M/2 après titrage du magnésium et du calcium.

Par mélange des solutions de chlorure de magnésium et de calcium on réalise une série de solutions mixtes dont le rapport $\frac{[\text{Ca}]}{[\text{Mg}]}$ varie entre 0 et l'infini. Dans chacune de ces solutions, le carbonate de sodium est versé goutte à goutte tandis qu'un barbotage d'azote interdit le contact de l'air avec les solutions (pour prévenir l'action du CO_2).

Le tableau II résume les conditions opératoires des sept expériences menées de cette façon, ainsi que la nature des phases cristallines déposées au bout de huit jours d'équilibre.

Les phases solides obtenues sont analysées par diffraction X.

Deux phases cristallines, calcite CaCO_3 et nesquehonite $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont apparues. Il n'y a pas eu syncrystallisation des deux carbonates. En règle générale, le carbonate qui précipite le premier

TABLEAU II.

ÉTUDE A 25° C DU SYSTÈME $\text{Cl}^- - \text{CO}_3^{--} - \text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$.

N° EXPÉ- RIENCE	SOLUTION INITIALE DE CHLORURES				SOLUTION Na_2CO_3		$x [\text{Ca}] + y [\text{Mg}]$	$z [\text{CO}_3]$	$\frac{x [\text{Ca}]}{y [\text{Mg}]}$	DURÉE DE L'ÉQUILIBRE	PHASES SOLIDES DÉPOSÉES
	Conc. CaCl_2 (M/l) $= [\text{Ca}]$	Prise CaCl_2 (cm^3) $= x$	Conc. MgCl_2 (M/l) $= [\text{Mg}]$	Prise MgCl_2 (cm^3) $= y$	Conc. Na_2CO_3 (M/l) $= [\text{CO}_3]$	Prise Na_2CO_3 (cm^3) $= z$					
C _{1.25}	0,5	50	0,5	0	0,5	50	0,025	0,025	∞	8 jours	calcite
C _{2.25}	0,5	40	0,5	10	0,5	50	0,025	0,025	4	—	calcite + nesquehonite
C _{3.25}	0,5	30	0,5	20	0,5	50	0,025	0,025	1,5	—	calcite + nesquehonite
C _{4.25}	0,5	25	0,5	25	0,5	50	0,025	0,025	1	—	calcite + nesquehonite
C _{5.25}	0,5	20	0,5	30	0,5	50	0,025	0,025	0,66	—	calcite + nesquehonite
C _{6.25}	0,5	10	0,5	40	0,5	50	0,025	0,025	0,25	—	calcite + nesquehonite
C _{7.25}	0,5	0	0,5	50	0,5	50	0,025	0,025	0	—	nesquehonite

TABLEAU III.

ÉTUDE A 100° C DU SYSTÈME $\text{Cl}^- - \text{CO}_3^{--} - \text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$.

N° EXPÉ- RIENCE	SOLUTION INITIALE DE CHLORURES				SOLUTION Na_2CO_3		$x [\text{Ca}] + y [\text{Mg}]$	$z [\text{CO}_3]$	$\frac{x [\text{Ca}]}{y [\text{Mg}]}$	DURÉE DE L'ÉQUILIBRE	PHASES SOLIDES DÉPOSÉES
	Conc. CaCl_2 (M/l) $= [\text{Ca}]$	Prise CaCl_2 (cm^3) $= x$	Conc. MgCl_2 (M/l) $= [\text{Mg}]$	Prise MgCl_2 (cm^3) $= y$	Conc. Na_2CO_3 (M/l) $= [\text{CO}_3]$	Prise Na_2CO_3 (cm^3) $= z$					
C _{1.100}	0,5	50	0,5	0	0,5	50	0,025	0,025	∞	5 mn	aragonite + calcite
C _{2.100}	0,5	40	0,5	10	0,5	50	0,025	0,025	4	—	aragonite + calcite + hydromagnésite
C _{3.100}	0,5	30	0,5	20	0,5	50	0,025	0,025	1,5	—	aragonite + calcite + hydromagnésite
C _{4.100}	0,5	25	0,5	25	0,5	50	0,025	0,025	1	—	aragonite + calcite + hydromagnésite
C _{5.100}	0,5	20	0,5	30	0,5	50	0,025	0,025	0,66	—	aragonite + calcite + hydromagnésite
C _{6.100}	0,5	10	0,5	40	0,5	50	0,025	0,025	0,25	—	aragonite + calcite + hydromagnésite
C _{7.100}	0,5	0	0,5	50	0,5	50	0,025	0,025	0	—	hydromagnésite

est la calcite, la nesquéhonite n'apparaissant que lorsque le calcium a été à peu près complètement précipité. Cette évolution a été suivie par un examen microscopique.

Les phases liquides en équilibre n'ont pas fait l'objet d'analyses chimiques par suite du manque d'intérêt de ces résultats. Il y a lieu de retenir qu'il n'existe pas de carbonates doubles ou mixtes dans le système Cl^- , CO_3^{--} , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , H_2O .

c. Étude du système à 100° C.

Une série d'expériences est effectuée en partant des mêmes solutions que précédemment. En particulier le rapport $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}]$ varie de la même manière. La durée des équilibres est cependant plus courte (5 mn) pour ne pas entraîner des variations — trop conséquentes — de la concentration en eau.

Les conditions expérimentales et la nature des phases solides observées sont condensées dans le tableau III.

Discussion.

FAIVRE et CHAUDRON (1946) (31) ont étudié les conditions physico-chimiques de dépôt des trois formes cristallines du carbonate de calcium précipité par double décomposition du chlorure de calcium et du carbonate de sodium. Leurs travaux indiquent qu'entre 60° et 100° C, l'aragonite et la calcite coexistent et que la première forme est largement prédominante. Les résultats expérimentaux du tableau III sont en plein accord avec ces travaux. Mais à la différence des essais à 25° C, le carbonate de magnésium apparaît sous la forme d'hydromagnésite 4MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $4\text{H}_2\text{O}$. Ce résultat est également en accord avec les travaux de KASAKOV (30) et de BARON et WYART (1958) (32), qui opèrent la synthèse de l'hydromagnésite à partir des solutions de bicarbonate de magnésium.

Toute cette nouvelle série d'expériences ne présente pas plus d'intérêt que la première en ce qui concerne la synthèse de la dolomite. Pas plus à 100° C qu'à 25° C, il n'y a syncrystallisation du carbonate de calcium avec le carbonate de magnésium pour former un sel double ou tout au moins une solution solide.

A ce point de notre étude nous en avons conclu que les cinq ions de départ du système Cl^- — CO_3^{--} — Ca^{++} — Mg^{++} — Na^+ avec l'eau étaient peut-être nécessaires mais pas suffisants pour élaborer le minéral de formule $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ en faisant varier la température.

d. Représentation des résultats.

Ce système quinaire, formé d'un système quaternaire de troisième espèce plus l'eau, peut se représenter à chaque température par un prisme à base triangle équilatéral dont chaque face est un diagramme carré. L'eau a été éliminée d'un tel diagramme, et chaque point de l'espace représente une solution saturée, c'est-à-dire :

Une phase solide en équilibre avec la solution quinaire ;

Cette solution dont la composition est donnée par les coordonnées x , y , z du point représentatif. Dans le cas de la figure 7 nous avons en prenant le sommet MgCl_2 comme origine des axes :

$$x = \frac{[\text{I}/2 \text{ Ca}]}{[\text{I}/2 \text{ Ca}] + [\text{I}/2 \text{ Mg}] + [\text{Na}]} \quad y = \frac{[\text{Na}]}{[\text{I}/2 \text{ Ca}] + [\text{I}/2 \text{ Mg}] + [\text{Na}]} \\ z = \frac{[\text{I}/2 \text{ CO}_3]}{[\text{I}/2 \text{ CO}_3] + [\text{Cl}]}$$

Chaque sommet ne représente pas uniquement les composés anhydres, mais également les hydrates correspondants et leurs solutions saturées.

A 25° C dans le prisme représentatif du système Cl^- — CO_3^{--} — Ca^{++} — Mg^{++} — Na^+ — H_2O , la nesquéhonite MgCO_3 , $3\text{H}_2\text{O}$ et la calcite CaCO_3 occupent deux éléments de volume séparés par

un interface S, lieu des compositions chimiques des solutions quinaires en équilibre avec les deux phases solides.

A 100° C, la surface S' traduit une propriété analogue, mais le domaine de la nesquéhonite disparaît. Il est remplacé par celui de l'hydromagnésite.

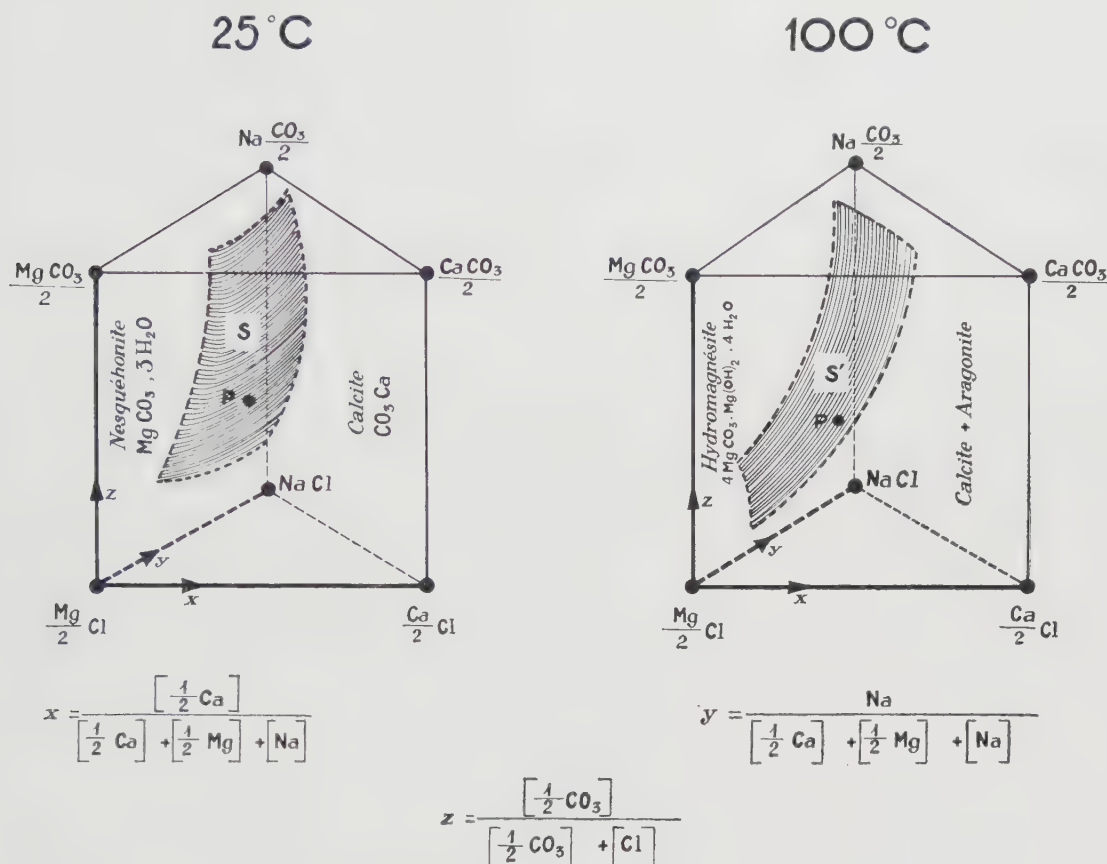


FIG. 7. — Représentation très schématique des phases déposées à 25° et à 100° C dans le système : $\text{Cl}^- - \text{CO}_3^{--} - \text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$

Les surfaces S et S' sont les lieux des points doubles.

Rappelons brièvement les propriétés de la figure 7.

Si le point P représentatif de la solution quinaire est à l'intérieur d'un élément de volume, une phase solide sature cette solution. Si P se trouve sur un interface commun à deux éléments de volume, deux phases solides saturent la solution.

Elle sera saturée par trois phases solides si le point P se trouve sur une ligne, et par quatre phases solides si P coïncide avec un point d'intersection.

Si l'on fait abstraction des chlorures dont la solubilité ne saurait être comparée à celle des carbonates, cette représentation est encore trop schématique, car elle ne mentionne pas les chlorocarbonates de magnésium $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ synthétisés à 25° C par DE WOLFE et WALTER-LEVY (1949) (33) à partir de solutions très fortement carbonatées. Très vraisemblablement, les points représentatifs des solutions en équilibre avec ces chlorocarbonates se localisent dans la région avoisinante du sommet Na_2CO_3 du prisme.

Notre objectif principal étant la synthèse de la dolomite, nous n'avons pas développé outre mesure les recherches dans le système quinaire précédent. Les cinq ions Cl^- — CO_3^{--} — Ca^{++} — Mg^{++} — Na^+ étant insuffisants, nous avons ajouté au système un constituant supplémentaire, le CO_2 .

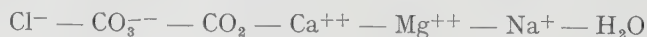
2. Essai de synthèse dans le système Cl^- — CO_3^{--} — CO_2 — Ca^{++} — Mg^{++} — Na^+ — H_2O .

Le système précédemment étudié se caractérise en particulier par l'absence d'ions volatils. L'air atmosphérique qui constitue avec la vapeur d'eau la phase gazeuse au-dessus de la solution, ne joue aucun rôle spécial. Il n'en serait évidemment pas de même si cette phase gazeuse contenait une forte proportion d'un gaz susceptible de passer dans les solutions et de réagir avec leurs constituants. En ajoutant du CO_2 au système quinaire précédent, une nouvelle réaction fondamentale apparaît, celle de formation des bicarbonates :



réaction caractérisée par la présence d'un ion volatil et qui, par voie de conséquence, entraîne l'existence d'un équilibre liquide-vapeur.

Les trois composants CO_3^{--} — CO_2 — CO_3H^{--} étant liés par une relation ne donnent que deux constituants indépendants. Le nouveau système sera donc parfaitement défini sous la forme :



a. Mode opératoire.

Nous nous proposons d'étudier la nature des phases cristallines déposées par précipitation dans la réaction $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow x$ en vue de préciser les caractéristiques physico-chimiques de précipitation de la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Dans un autoclave de 500 cm³ de capacité, muni d'un manomètre à lame d'acier gradué jusqu'à 50 kg/cm², nous disposons une solution mixte de chlorure de magnésium et de calcium (par exemple, pour l'expérience D₁, 30 cm³ de MgCl_2 à 1 mole par litre + 30 cm³ de CaCl_2 à 1 mole par litre). Dans la partie supérieure de l'autoclave, en appui sur le doigt du puits thermométrique (fig. 8), un petit bécier contient 60 cm³ d'une solution de carbonate de soude molaire. Après addition de quelques morceaux de neige carbonique et fermeture étanche de l'autoclave, la pression peut alors atteindre jusqu'à 40 kg/cm² de CO_2 suivant le poids de la neige ajoutée. Après l'absorption par les solutions, une détente lente du gaz ramène la pression d'équilibre aux environs de 5 kg/cm². De cette manière l'air est pratiquement purgé et nous considérons la pression partielle du CO_2 dans l'autoclave comme égale à la pression totale. La tension de la vapeur d'eau à cette température (18 mm) est considérée négligeable.

L'équilibre liquide-vapeur étant atteint à 20° C au bout d'une heure environ, nous introduisons l'autoclave dans un four à régulation « tout ou rien », en évitant que les deux solutions ne se mé-

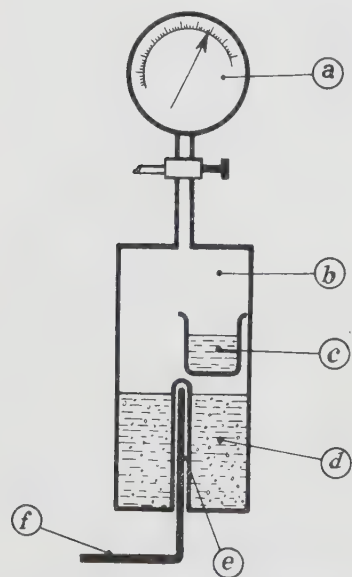


FIG. 8. — Schéma d'ensemble pour précipitation sous atmosphère de CO_2 .

- a) Manomètre.
- b) Atmosphère de CO_2 et H_2O .
- c) Solution de Na_2CO_3 .
- d) Solution de MgCl_2 , CaCl_2 .
- e) Puits thermométrique.
- f) Thermocouple.

langent. A température choisie, variable suivant les expériences, nous notons d'abord la pression totale atteinte (somme des pressions partielles de CO_2 et H_2O), et les deux solutions sont mises en contact par un mouvement basculant. La précipitation s'opère immédiatement, tandis que, par suite de l'inertie du four, il n'est pas toujours possible de maintenir constante la température du système.

Après maintien de l'équilibre du système solide-liquide-gaz un certain nombre d'heures — une nuit pour les premières expériences — la bombe est retirée du four, trempée à l'eau froide rapidement, puis le CO_2 restant dans la bombe est détendu dans l'atmosphère. Toutes ces opérations après la trempe doivent être menées rapidement pour éviter une modification de l'équilibre solide-liquide. Le précipité et la solution séparés par filtration sont conservés. Mais tandis que tous les précipités furent analysés systématiquement par diffraction X en vue d'identifier les phases cristallines constituantes, les solutions ne furent jamais analysées dans les premières séries d'expériences.

Les séries expérimentales notées de D_1 à D_{33} comportent des essais menés d'une manière analogue, mais les paramètres de la réaction sont variables (rapport $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}]$ des solutions initiales de chlorures, rapport $\frac{z[\text{CO}_2]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$, température et pression initiale de CO_2). Cette série fait l'objet des tableaux IV, V et VI.

b. Résultats de la série D_1 à D_{13} .

Le tableau IV résume les paramètres des expériences D_1 à D_{13} effectuées par précipitation, dans la région de température 137-160° C, à partir de solutions de chlorures dont le rapport $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}]$ est égal à l'unité (à l'exception de D_4 et D_5). La pression initiale de CO_2 était de 5 kg/cm², sauf pour D_8 , D_9 , D_{10} .

Nota. — Tous les spectres de diffraction X DEBYE-SCHERRER de cette étude ont été effectués en utilisant la radiation :

$\text{CuK}\alpha$

La légende des notations est la suivante :

Pr	—	Protodolomite
D	—	Dolomite
C	—	Calcite
G	—	Giobertite
Cm	—	Calcite magnésienne
Gc	—	Giobertite calcaire
SS	—	Solution solide
A	—	Aragonite
N	—	Northrupite
E	—	Eitelite

Les spectres de diffraction X indiquent, suivant les cas, une, deux ou trois phases cristallines et, dans l'ensemble, les résultats sont assez dispersés. A l'époque où ils furent obtenus (1958) (34), les divers paramètres gouvernant la réaction chimique nous étaient encore mal connus, de sorte que toute cette série d'expériences ne fut, en réalité, interprétée que par la suite. Nous pouvons cependant souligner d'ores et déjà un certain nombre de faits qui permettront d'orienter la suite de cette étude.

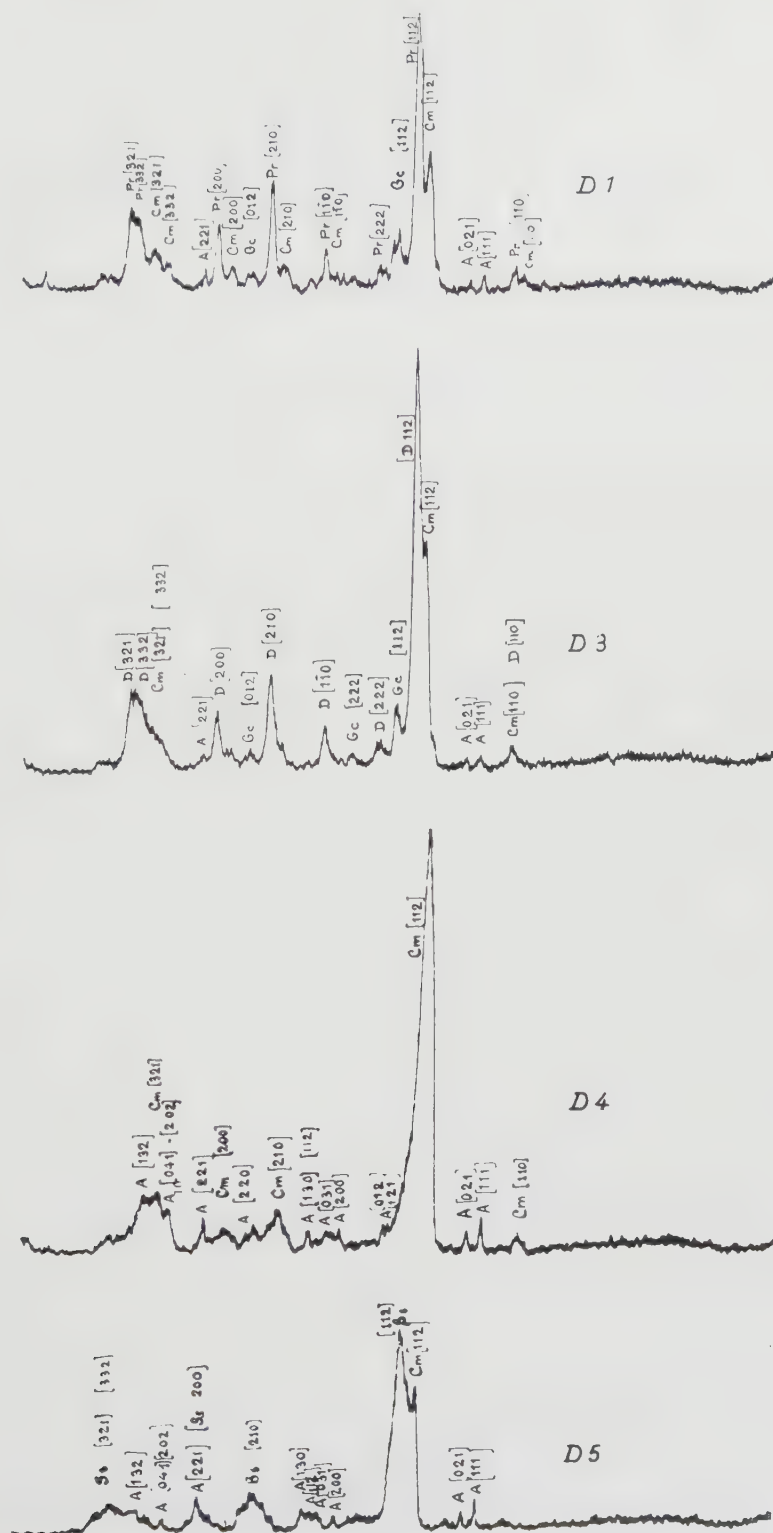
1) Une protodolomite apparaît dans les expériences D_1 , D_8 et D_{13} .

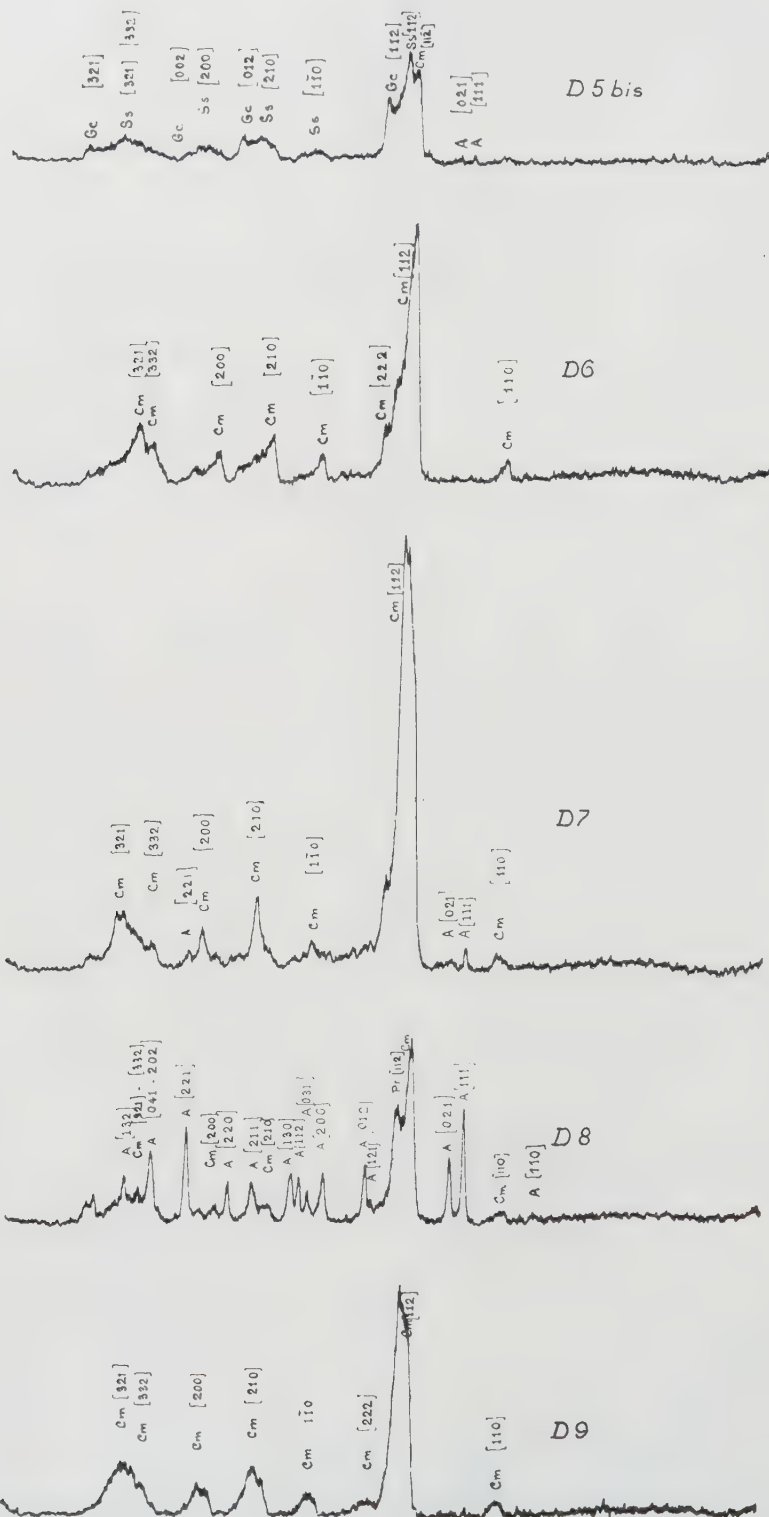
2) Dans les essais où la protodolomite est absente, une solution solide ou carbonate mixte de calcium et magnésium la remplace.

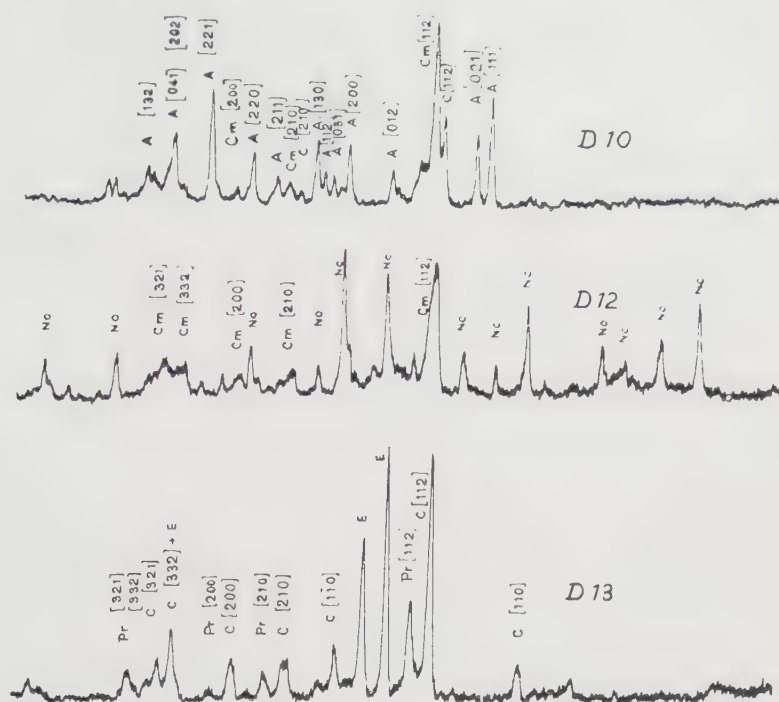
TABLEAU IV.

SÉRIE D'EXPÉRIENCES D₁ A D₁₃.

N° expé- rience	Solution CaCl ₂		Solution MgCl ₂		Solution Na ₂ CO ₃ ou K ₂ CO ₃			$x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]$ (moles ₂)	$z[\text{CO}_2]$ (moles)	$\frac{x[\text{Ca}]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$	$\rho_{\text{CO}_2}^{\text{initiale}}$ à 20° C (kg/cm ²)	Durée (h)	T° C de préci- pitation	Pression totale à la préci- pitation (kg/cm ²)	T° C max. atteinte	Pression totale max. atteinte (kg/cm ²)	Remarques	phases solides déposées (<i>dolomite</i> signifie la présence des réflexions d'ordre) Cm = calcite magnésienne
	Conc. (N/l) = [Ca]	Prise (cm ³) = x	Conc. (M/l) = [Mg]	Prise (cm ³) = y	Conc. Na ₂ CO ₃ (M/l) = CO ₂	Conc. K ₂ CO ₃ (M/l) = CO ₂	Prise (cm ³) = z											
D ₁	I	30	I	30	I		60	6/100	0,056	I	0,935	5	18	157	14,6	183	20	protodolomite + calcite magné- sienne
D ₂	I	30	I	30	I		60	6/100	0,056	I	0,935	5,1	18	150	I5	150	I5	a perdu CO ₂
D ₃	I	30	I	30		I	60	6/100	0,06	I	I	5	18	149	12,9	200	25	protodolomite +
D ₄	I	40	I	20		2	30	6/100	0,06	2	I	5	18	150	I5	170	I9	Cm à 2,98 Å + aragonite
D ₅	I	20	I	40		2	30	6/100	0,06	0,5	I	5	18	150	I3	178	20	solut. solide se dé- composant en 3 phases + ara- gonite
D ₆	I	30	I	30		I	40	6/100	0,04	I	0,66	5	18	160	17,7	190	27	Cm à profil 112 asymétrique
D ₇	I	30	I	30		I	30	6/100	0,03	I	0,5	5	5	140	I3	180	20	Cm à profil 112 asymétrique
D ₈	I	30	I	30		I	30	6/100	0,03	I	0,5	7	18	150	14,6	?	?	protodolomite + aragonite
D ₉	0,96	15	0,49	30			60	0,029	0,06	0,98	2,07	3	18	139	9,9	182	17	Cm (diffuse)
D ₁₀	0,96	15	0,49	30			60	0,029	0,06	0,98	2,07	3	18	145	10,8	174	14,2	aragonite + Cm + calcite
D ₁₁	0,96	15	0,49	30			60	0,029	0,06	0,98	2,07	5	18	152	7,3	177	13,5	a perdu CO ₂
D ₁₂	0,96	15	0,49	30			100	0,029	0,10	0,98	3,45	5	18	137	11,3	160	?	a perdu CO ₂ et H ₂ O
D ₁₃	0,96	15	0,49	30			120	0,029	0,12	0,98	4,14	5	18	149	I3	177	11,5	a perdu CO ₂







3) Les deux expériences D_{12} et D_{13} caractérisées par un rapport $\frac{z[\text{CO}_3]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$ relativement élevé conduisent fortuitement par suite d'une fuite du CO_2 et d'eau à la synthèse de la northropite $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaCl}$ et de l'itérite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

4) La présence d'aragonite dans cette série est accidentelle comme il sera prouvé par la suite. Elle disparaîtra dans les expériences lorsque seront prises toutes les précautions pour que les deux solutions ne communiquent pas entre elles avant la température choisie pour la précipitation. Cette aragonite se forme au moment de la détente du CO_2 par projection du carbonate de soude dans la solution des chlorures, ou encore au cours du transport de l'autoclave.

Cette formation anticipée d'aragonite enlève à cette série d'expériences une grande part de la valeur des résultats : en effet, avant même la précipitation contrôlée des carbonates, les solutions initiales des chlorures n'ont plus un rapport $[\text{Ca}]/[\text{Mg}]$ égal à l'unité, puisque du CaCO_3 s'est formé.

Nous retiendrons cependant comme conclusion provisoire de cette étude que la protodolomite, carbonate double de calcium et de magnésium avec un rapport $[\text{Ca}]/[\text{Mg}]$ avoisinant l'unité, se forme dans le système d'équilibre $\text{Cl}^- - \text{CO}_3^{--} - \text{CO}_2 - \text{Ca}^{++} - \text{Mg}^{++} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$ à 150°C .

Cette protodolomite ne présente pas les réflexions d'ordre de la dolomite dans son spectre de diffraction X. La dispersion des résultats expérimentaux suggère qu'un certain nombre de paramètres influence cette réaction.

c. Étude du facteur temps (série D_{14} à D_{18} , tableau V).

Les expériences de cette série effectuée dans la même région de température que précédemment soulignent l'importance du temps pour atteindre l'équilibre final. Deux phases solides au maximum sont présentes au bout de 144 h de contact (sauf dans D_{14} pour laquelle un peu d'aragonite se précipite à basse température).

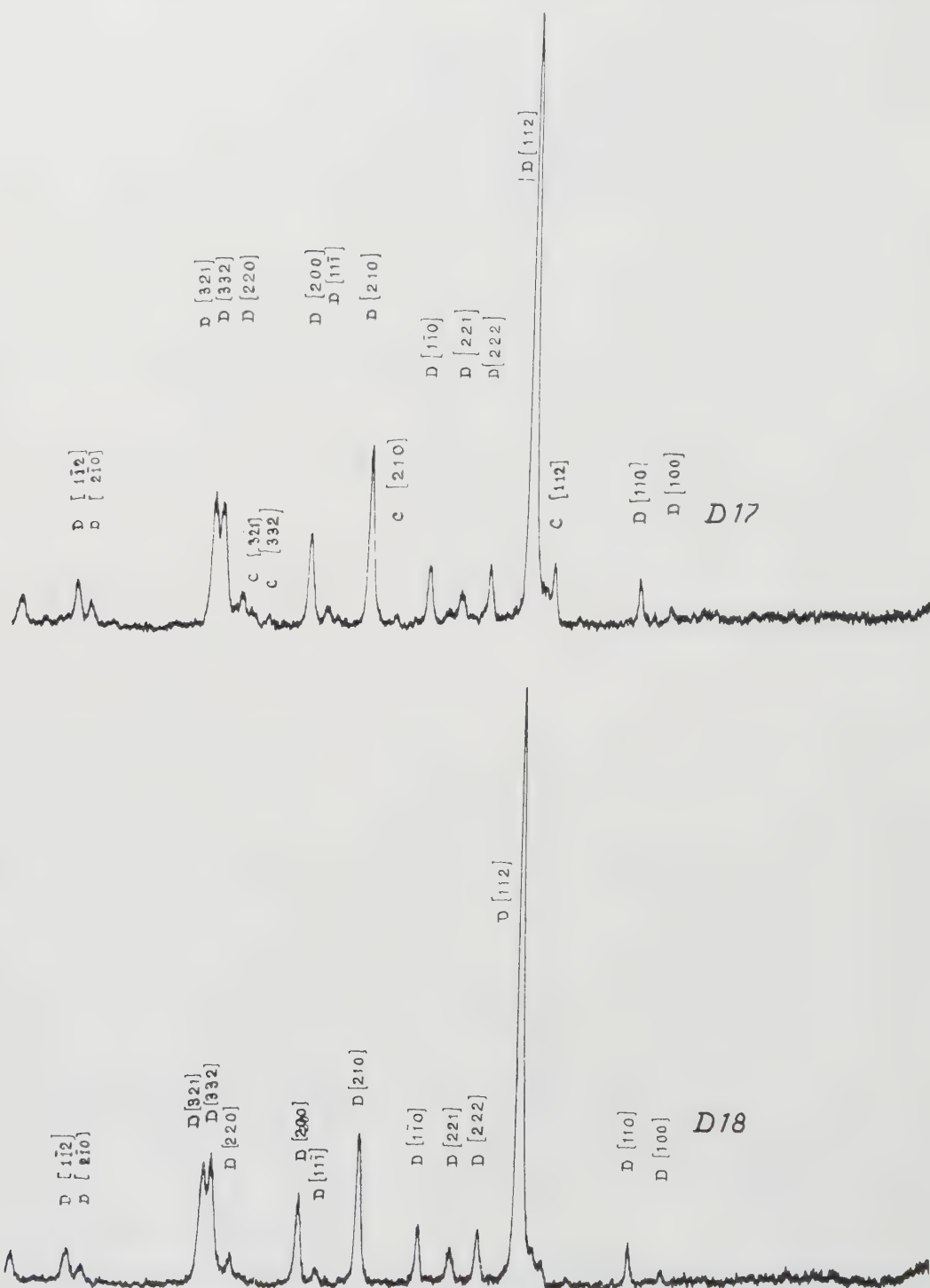


FIG. 9. — Comparaison des spectres X DEBYE-SCHERRER des échantillons *D 17* et *D 18*. On remarque dans le spectre *D 17* une trace de solution solide entre les réflexions $[112]$ de la calcite et de la dolomite. Radiation $\text{CuK}\alpha$.

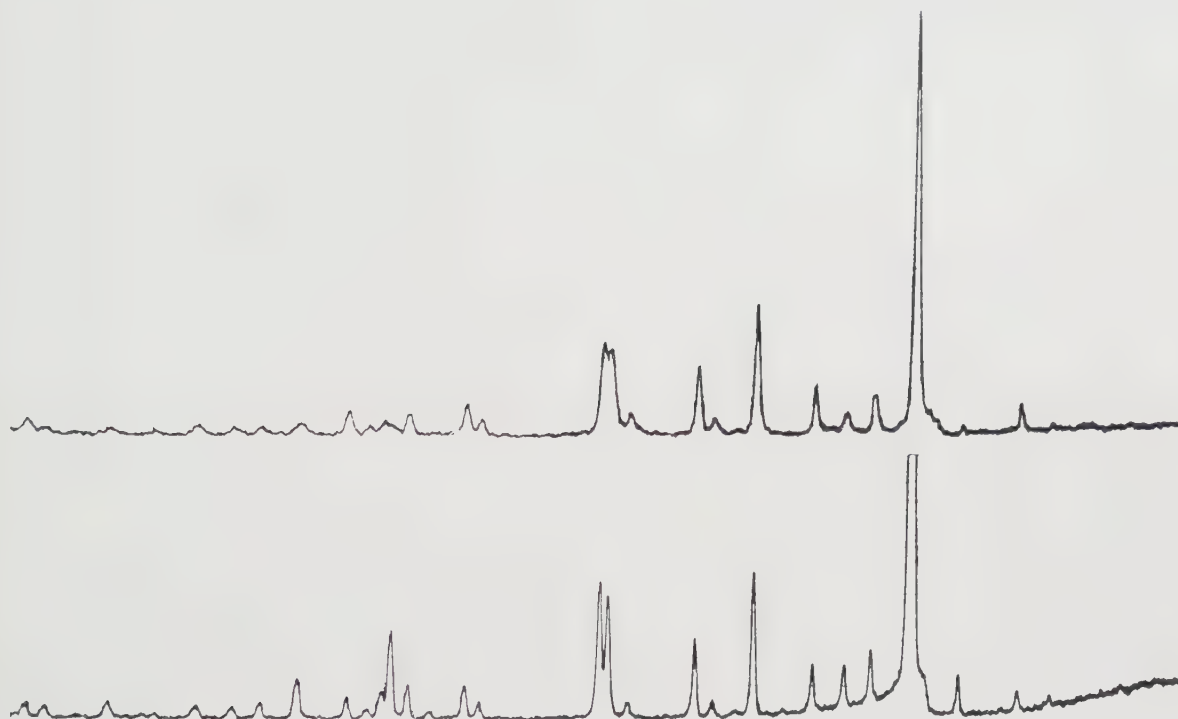


FIG. 10. — Diagrammes X DEBYE-SCHERRER montrant la dolomite pure de synthèse (diagramme supérieur) obtenu dans l'essai *D 18* et une dolomite naturelle (diagramme inférieur). Les réflexions d'ordre sont présentes, mais le degré de cristallinité est moins élevé dans la dolomite synthétique.

Radiation $\text{CuK}\alpha$.

Les solutions initiales avaient un rapport $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}] = 0,98$. Après 144 h, les solutions solides ou carbonates mixtes se sont résorbées; seule une trace subsiste dans l'échantillon *D₁₇* (fig. 9). La dolomite pure (phase cristalline unique) constitue le précipité de *D₁₈* (fig. 9 et 10). Elle correspond à l'expérience pour laquelle le rapport $\frac{z[\text{CO}_3]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$ est le plus faible de la série. La présence des réflexions d'ordre dans le diagramme X DEBYE-SCHERRER prouve qu'il s'agit d'une vraie dolomite.

Cette série d'expériences appelle les conclusions suivantes :

1) Le temps (144 h au lieu de 18 h dans la série *D₁* à *D₁₃*) permet la formation des composés définis calcite et dolomite aux dépens des solutions solides métastables.

2) La valeur du rapport $\frac{z[\text{CO}_3]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$ détermine le nombre de phases cristallines obtenues. Dans l'hypothèse où ce rapport est petit, la dolomite constitue l'unique phase cristalline déposée si le rapport $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}]$ des solutions initiales de chlorures égale l'unité.

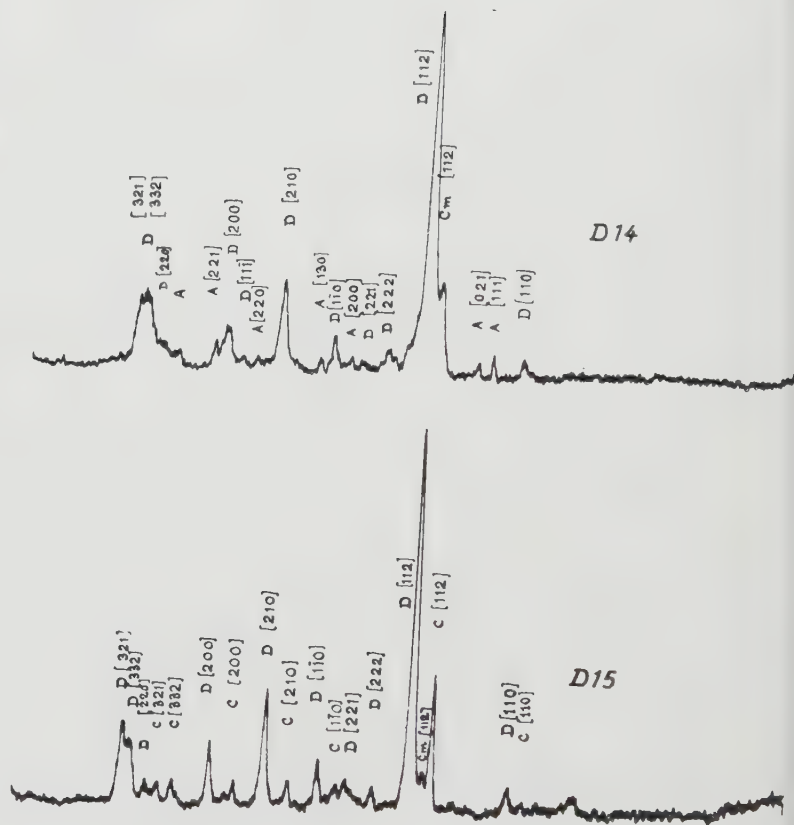
Autrement dit, dans les conditions énumérées la dolomite est moins soluble que la calcite. Elle précipite avant cette dernière.

d. Étude des facteurs pression de CO_2 et température (série *D₂₁* à *D₃₃*).

La série expérimentale *D₂₁* à *D₃₃* résumée dans le tableau VI se caractérise par deux facteurs constants :

TABLEAU V. — ÉTUDE DU TEMPS.

N° expé- rience	Solution CaCl ₂		Solution MgCl ₂		Solution Na ₂ CO ₃ ou K ₂ CO ₃			x [Ca] + y [Mg] (moles)		z [CO ₂] (moles)	$\frac{x}{x} [\text{Ca}] + \frac{y}{y} [\text{Mg}]$	$\frac{z}{x} [\text{CO}_2]$	$p\text{CO}_2$ initiale à 20° C (kg/cm ²)	Durée en (h)	T° C des pré- cipitations	Pression totale à la pré- cipitation (kg/cm ²)	T° C max. atteinte	Pression totale max. atteinte (kg/cm ²)	Remarques	Phases solides déposées (dolomite signifie la présence des réflexions d'ordre)
	Conc. (M/l) = [Ca]	Prise (cm ³) = x	Conc. (M/l) = [Mg]	Prise (cm ³) = y	Conc. Na ₂ CO ₃ (M/l) = [CO ₂]	Conc. K ₂ CO ₃ (M/l) = [CO ₂]	Prise (cm ³) = z													
D ₁₄	0,96	15	0,49	30	I		60	0,029	0,06	0,98	2,07	5	144	153	11,3	179	15,5		dolomite + Cm + aragonite + giobertite cal- caire	
D ₁₅	0,96	15	0,49	30	I		80	0,029	0,08	0,98	2,76	5	144	144	11,9	190	18,2		dolomite + calcite	
D ₁₆	0,96	15	0,49	30	I		80	0,029	0,08	0,98	2,76	5	144	144	11,5	196	19,3		dolomite + calcite	
D ₁₇	0,96	15	0,49	30	I		100	0,029	0,10	0,98	3,45	5	144	150	14	171	13,4		dolomite + cal- cite + ϵ solut. solide.	
D ₁₈	0,96	15	0,49	30	I		60	0,029	0,06	0,98	2,07	5	144	150	12,5	172	12,2		dolomite	



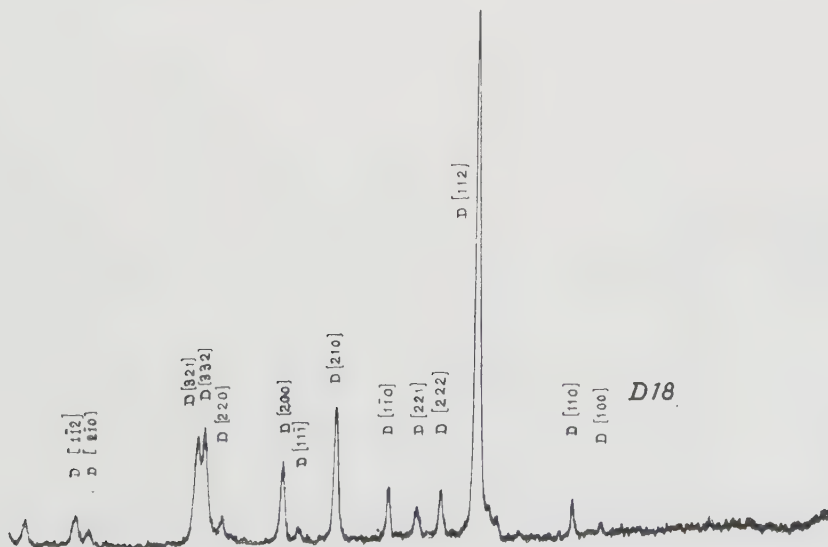
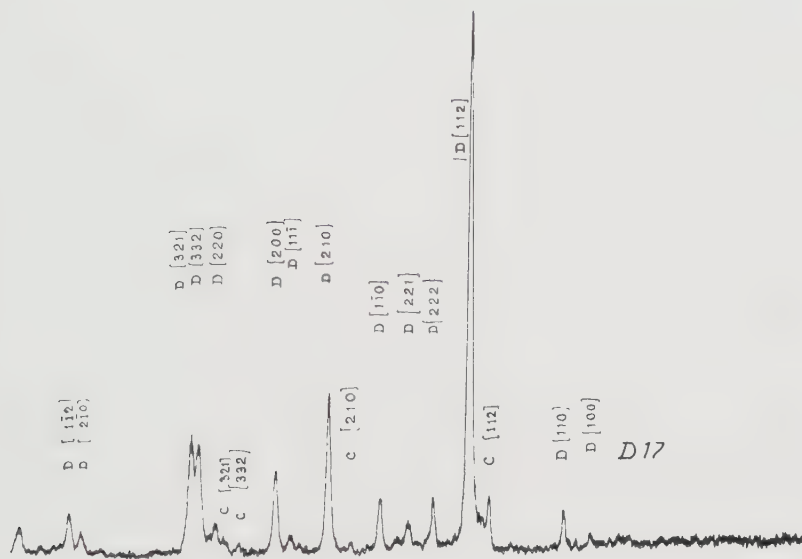
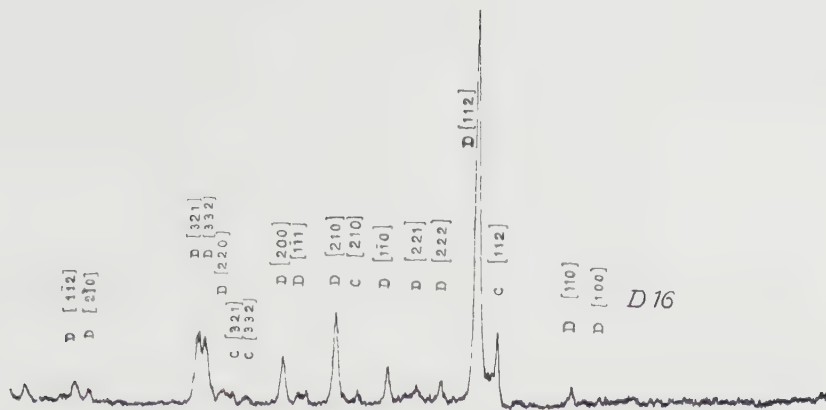
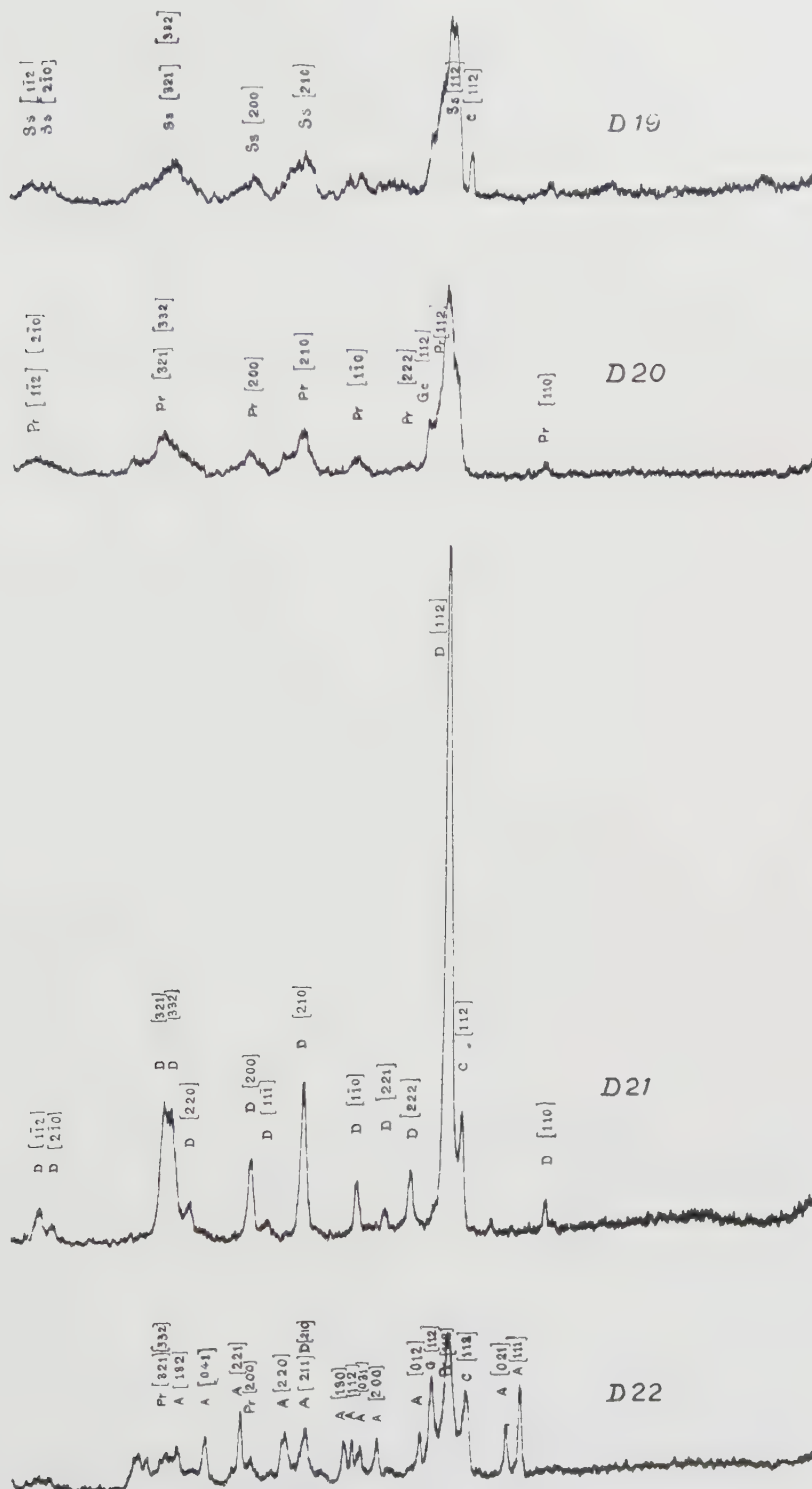
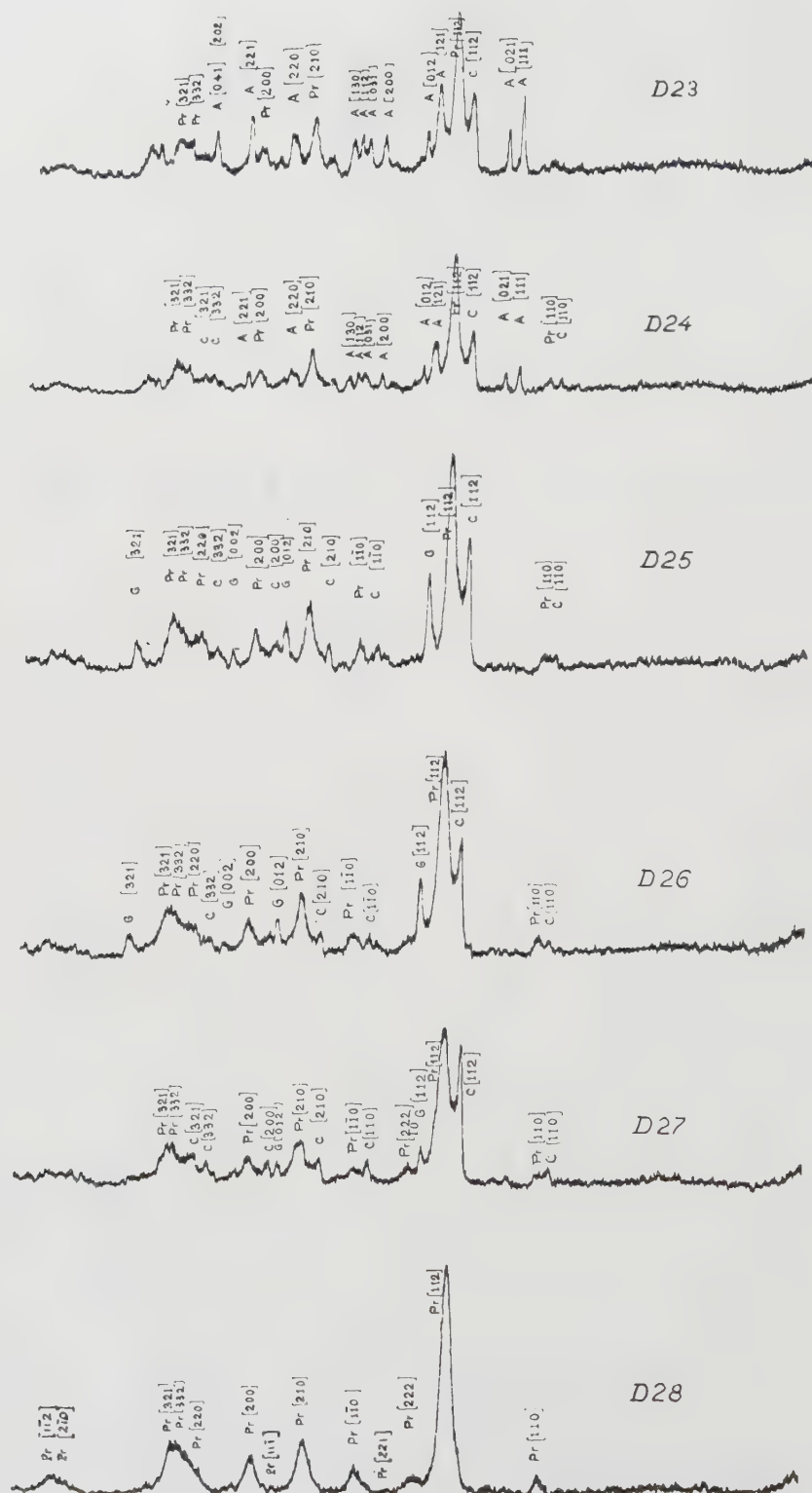


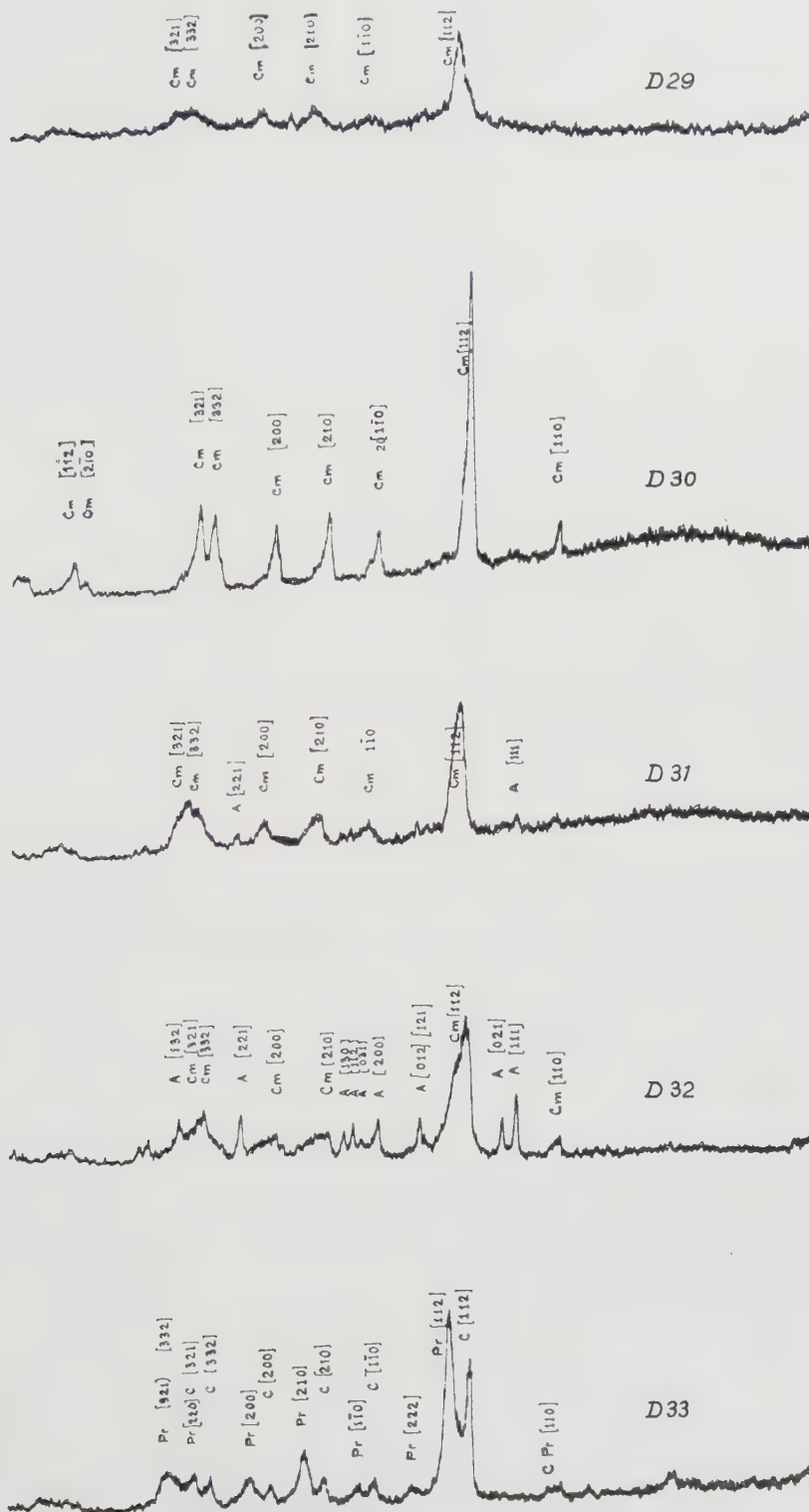
TABLEAU VI.

ÉTUDE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION DE CO₂.

N° expé- rience	Solution CaCl ₂		Solution MgCl ₂		Solution Na ₂ CO ₃ ou K ₂ CO ₃		x [Ca] + y [Mg] (moles)	z [CO ₂] (moles)	x [Ca] y [Mg]	$\frac{x[\text{Ca}]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$	$\frac{z[\text{CO}_2]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$	p CO ₂ initiale à 20° C (kg/cm ²)	Durée (h)	To C des pré- cipitations	Pression totale à la pré- cipitation (kg/cm ²)	To C max. atteinte	Pression totale atteinte (kg/cm ²)	Remarques	Phases solides déposées (dolomite signifie la présence des réflexions d'ordre)
	Conc. (M/l) = [Ca]	Press. (cm ²) = x	Conc. (M/l) = [Mg]	Press. (cm ²) = y	Conc. Na ₂ CO ₃ (M/l) = [CO ₃] = y	Conc. K ₂ CO ₃ (M/l) = [CO ₃] = z													
D ₁₉	0,96	15	0,49	60	1		0,0438	0,08	0,49	1,83	5	40	132	12	172	15,2			solut. solide entre giobertite et do- lomite, ϵ calcite protodolomite + Gc (giob. cal- caire) dolomite + ϵ cal- cite
D ₂₀	0,96	15	0,49	60	1		0,0438	0,06	0,49	1,37	5	80	153	12,5	157	11		fuite de CO ₂ en fin d'ex- périence	
D ₂₁	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	2	40	150	7,5	155	7,2		fuite de CO ₂ en fin d'ex- périence	
D ₂₂	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	2	40	105	4,2	107	2,7		fuite de CO ₂ en fin d'ex- périence	
D ₂₃	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	5	40	100	8,5	120	6,7		fuite de CO ₂ en fin d'ex- périence	
D ₂₄	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	2	40	51	2,9	75	1,9		fuite de CO ₂ en fin d'ex- périence	
D ₂₅	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	5	40	50	5,7	138	10		protodolomite + C + G + arago- nite protodolomite + C + G	
D ₂₆	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	5	200	50	6	60	non relevé		protodolomite + C + G	
D ₂₇	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	2	204	50	2,4	60	60		protodolomite + C + G	
D ₂₈	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	3	200	37	3,2	37	—		protodolomite + C + G	
D ₂₉	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	1,8	40	22	1,8	25	—		protodolomite + C + G	
D ₃₀	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	10	40	22	10	25	—		protodolomite + C + G	
D ₃₁	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	4,6	40	22	4,6	25	—		protodolomite + C + G	
D ₃₂	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	2,5	40	22	2,4	25	—		protodolomite + C + G	
D ₃₃	0,96	15	0,49	30	1		0,029	0,06	0,98	2,07	5	240	22	5	100	—		protodolomite + calcite	







Le rapport $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}]$ des solutions initiales de chlorures égal à 0,98 dans toute la série ;

Le rapport $z[\text{CO}_2]/x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]$ égal à 2,07.

Ces valeurs sont celles qui ont conduit à la dolomite pure dans l'essai D₁₈. La température de précipitation, la durée des équilibres, la pression de CO₂ au-dessus des solutions initiales constituent les variables.

Rôle du CO₂.

Hormis l'expérience D₂₄, la seule qui ait déposé une dolomite vraie présentant des réflexions d'ordre dans son diagramme de diffraction, cette série ne comporte que des protodolomites ou des calcites magnésiennes. Dans l'essai D₂₄ (150° C, 2 kg/cm² de CO₂, 40 h d'équilibre) nous relevons le fait que la pression de CO₂ peut être inférieure à 5 kg/cm² — valeur choisie dans les séries précédentes. La présence de CO₂ dans les systèmes d'équilibre étudiés conduit dans toutes les expériences à la formation d'un carbonate mixte de calcium et de magnésium. En particulier il n'y a plus formation ni de nesquehonite MgCO₃ · 3H₂O, ni d'hydromagnésite 4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O comme nous l'avions observé lors des séries précédentes dans l'étude du système Cl⁻, CO₃²⁻, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, H₂O.

Bien que la relation existant entre calcite magnésienne, protodolomite et dolomite ne puisse être encore précisée, il se dégage de cette série expérimentale le fait essentiel que ces trois variétés cristallines sont issues d'un même système d'équilibre Cl⁻, CO₃²⁻, CO₂, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, H₂O et non pas Cl⁻, CO₃²⁻, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, H₂O. En d'autres termes elles appartiennent aux systèmes bicarbonatés et non pas carbonatés.

La valeur critique minimale de la pression de CO₂ en dessous de laquelle la formation d'un carbonate mixte de calcium et de magnésium n'est plus possible dépend de l'équilibre liquide-vapeur :



Cet équilibre fera l'objet d'une discussion dans les chapitres ultérieurs.

Rôle de la température.

Si l'on ne tient pas compte de la valeur de la pression du CO₂ dans cette série expérimentale, le tableau VI montre que la dolomite se forme d'autant mieux que la température est plus élevée (essai D₂₄). Dans la région 100-37° C, le carbonate mixte formé présente la caractéristique d'une protodolomite, mais à 22° C apparaissent des calcites magnésiennes.

Nous avons conclu à la fin de l'étude du facteur temps que les protodolomites pouvaient se transformer en dolomites à température constante. Les matériaux protodolomitiques obtenus dans la synthèse à 37° C se transformeront vraisemblablement en dolomite au bout d'un temps plus ou moins long.

Le problème des calcites magnésiennes est plus complexe. L'essai D₃₃ correspond à un matériau précipité à 22° C, mais, après précipitation, la bombe est maintenue à 100° C pendant 240 h. La variation de l'équilibre, conséquence du changement de température du système, a pour effet de transformer la calcite magnésienne en mélange protodolomite + calcite. Mais la transformation calcite magnésienne en protodolomite n'a jamais été observée à la température ambiante dans nos expériences. De sorte que subsiste une indétermination ; cette transformation est-elle possible, ou bien sa cinétique est-elle infiniment lente ?

e. Rôle de la diffusion. Relations entre les solutions solides Ca_xMg_{1-x}CO₃ et la dolomite obtenues par synthèse.

Trois expériences parallèles de synthèse de dolomite (A, B, C) sont effectuées dans les conditions précédemment décrites, mais les matériaux carbonatés sont contrôlés au bout de temps variables : 5 mn ; 6 h ; 45 h après la précipitation. La figure 11 représente les profils des raies de diffraction des

plans (112) des trois carbonates (indices rhomboédriques). Nous en proposons l'interprétation suivante (tableau VII) :

5 mn après la précipitation (exp. A), le carbonate mixte de calcium et magnésium, mal organisé, constitue un mélange hétérogène de cristaux mixtes de paramètres cristallographiques variables. La valeur de l'équidistance d_{112} est étalée entre 3,00 et 2,83 Å sans qu'il soit possible de préciser ces limites.

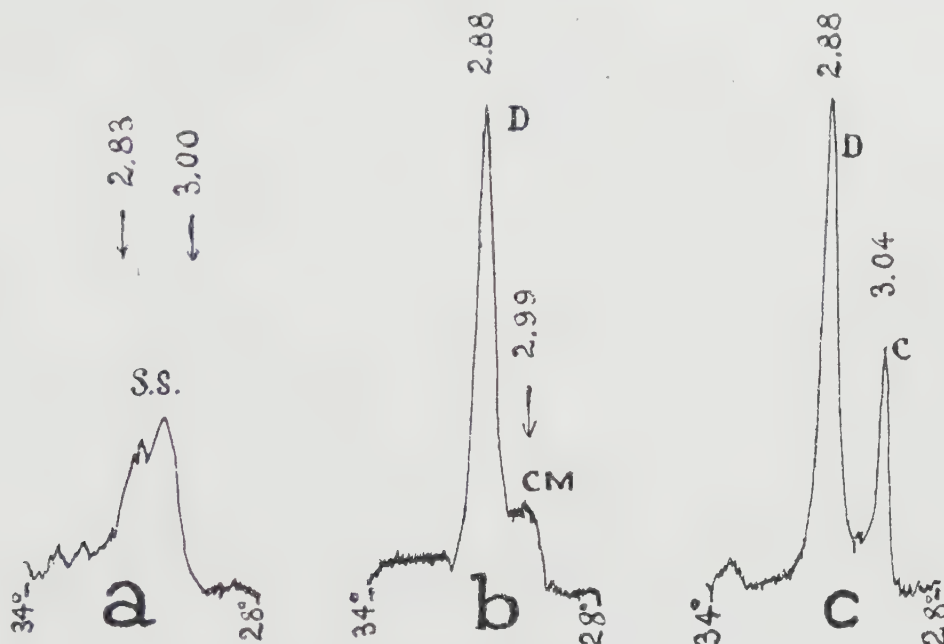


FIG. 11. — Profil des raies de diffraction X des plans (112) du carbonate de Ca et Mg ($\lambda = 1,540$ Å).

- a) Carbonate mixte de Ca et Mg 5 mn après la précipitation (S. S., solution solide) ;
- b) 6 h après la précipitation, la dolomite apparaît. Le plan (112) de la calcite magnésienne s'est déplacé ;
- c) 45 h après la précipitation, la calcite magnésienne régresse et la calcite apparaît.

6 h après la précipitation (exp. B), le carbonate mixte a évolué dans le sens de l'organisation et le plan (112) de la dolomite apparaît à sa position exacte $d = 2,88$ Å. La valeur moyenne de l'équidistance $d_{112} = 2,99$ Å de la solution solide s'est déplacée vers la valeur théorique de d_{112} de la calcite. La solution solide s'est donc appauvrie en magnésium, et ce dernier est apparu sous forme de protodolomite.

Après 45 h (exp. C) le carbonate mixte a pratiquement disparu, il s'est scindé en deux phases cristallines : protodolomite + calcite dont les plans (112) sont bien marqués à leur valeur théorique respective 2,88 et 3,04 Å.

Du point de vue optique, les cristaux sont gros et bien formés dans l'expérience A ; ils sont désagrégés et parfois zonés dans l'expérience B, sans formes définies dans l'expérience C.

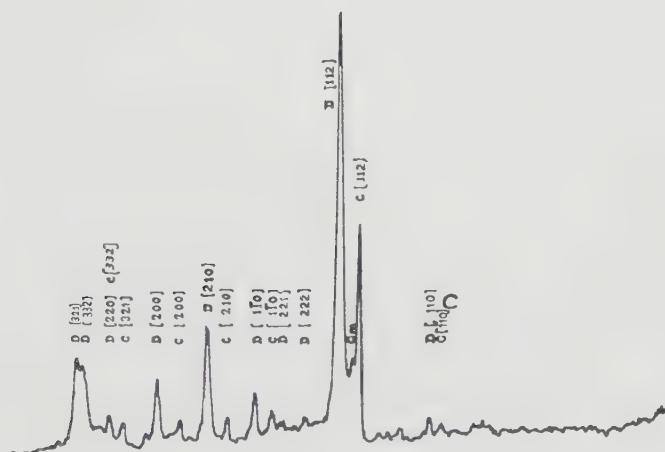
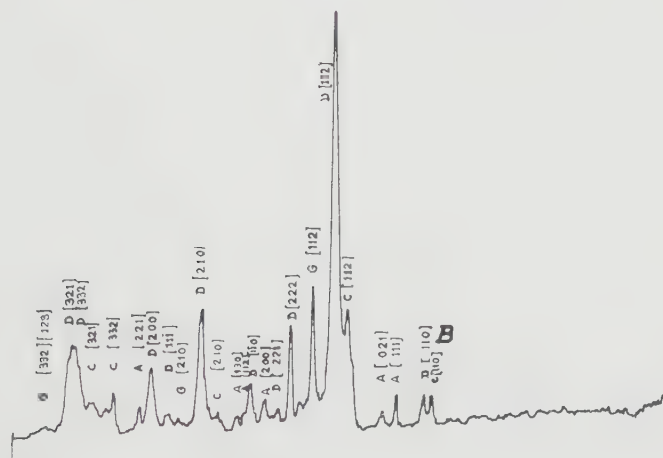
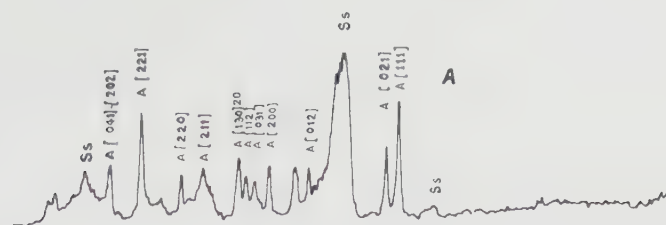
L'évolution dans le temps de ce matériau carbonaté est donc évidente. Mais, pour l'expliquer, deux hypothèses sont à envisager :

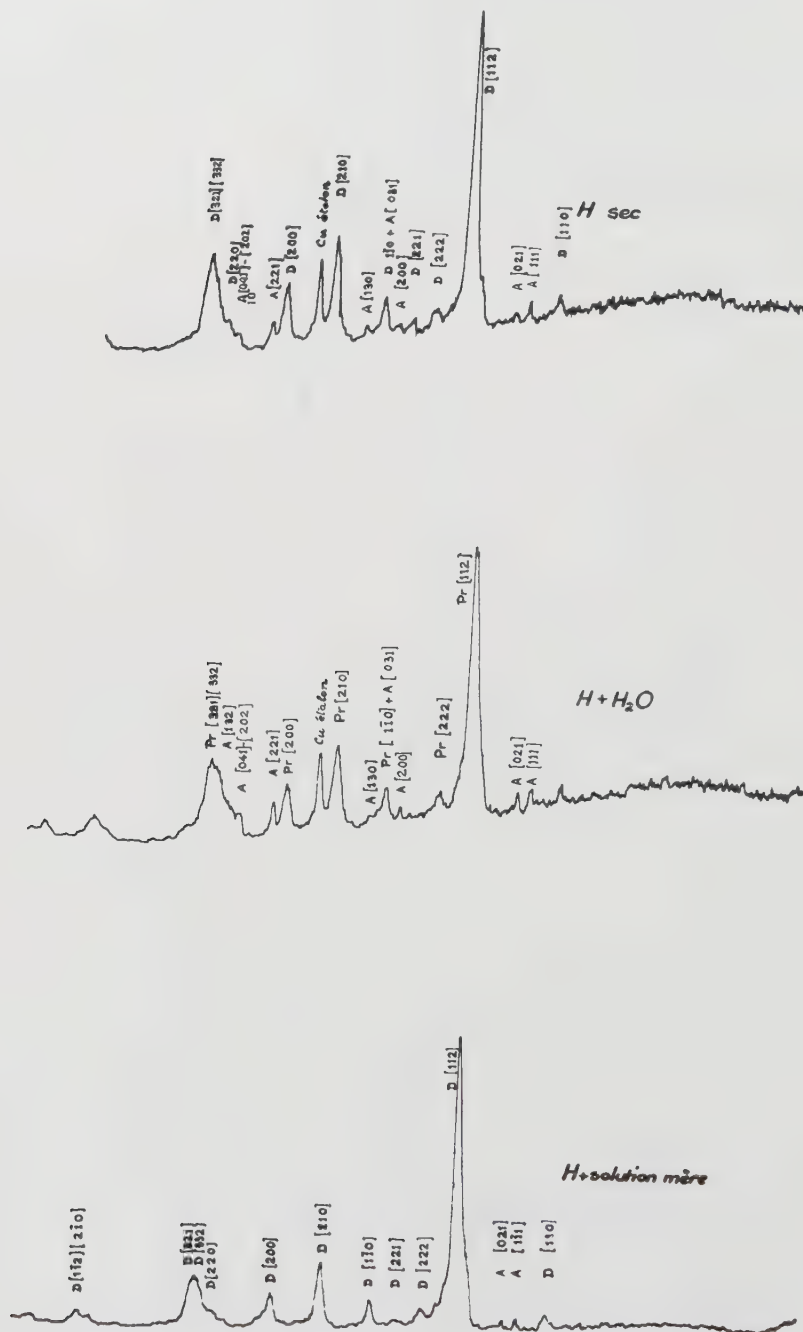
1) Mécanisme de solubilisation.

Il est possible que le carbonate mixte, formé par apport brutal d'ions CO_3^{--} sous atmosphère

ÉTUDE DE LA RELATION : SOLUTION SOLIDE, PROTODOLomite, DOLOMITE.

No expé- rience	Solution CaCl ₂		Solution MgCl ₂		Solution Na ₂ CO ₃ ou K ₂ CO ₃			x [Ca] + y [Mg] (moles)	z [CO ₃] (moles)	$\frac{x}{y} \frac{[Ca]}{[Mg]}$	$\frac{z}{x} \frac{[CO_3]}{[Ca]}$	p CO ₂ initiale à 20°C (kg. cm ²)	Durée	T° C. des pré- cipitations	Pression totale à la pré- cipitation (kg. cm ²)	T° C. max. obtenue	Pression totale max. obtenue	Remarques	Phases solides déposées <i>dolomite</i> signifie la présence des réflexions d'ordre)
	Conc. (M/l) = [Ca]	Prise cm ³ = x	Conc. (M/l) = [Mg]	Prise (cm ³) = y	Conc. Na ₂ CO ₃ (M/l) = [CO ₃]	Conc. K ₂ CO ₃ (M/l) = [CO ₃]	Prise (cm ³) = z												
A	0,5	50	0,5	50	I		100	0,05	0,1	I	2	5	5 mn	150	15, I	150	I 5, I	solution solide	
B	0,5	50	0,5	50	I		100	0,05	0,1	I	2	5	6 h	148	I 2	150	I 3, 2	solution solide - protodolomite	
C	0,5	50	0,5	50	I		100	0,05	0,1	I	2	5	45 h	150	II, 2	150	II, 7	solution solide + protodolomite	
H	0,5	50	0,5	50	I		100	0,05	0,1	I	2	5	5 mn	150	I 3, 7			solution solide + calcite	
H + H + H													4 h 4 h 4 h			130 130 130		protodolomite protodolomite protodolomite	





de CO_2 dans la solution de chlorures, se resolubilise par la suite. La saturation de la solution mère provoquerait le dépôt de dolomite en premier lieu (fig. 11 b) et de la calcite en second lieu (fig. 11 c)

Dans cette hypothèse, les eaux mères joueraient donc un rôle dans la transformation du carbonate mixte (fig. 11 a) en deux carbonates définis CaCO_3 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Mais ce mécanisme de resolubilisation du carbonate n'expliquerait pas la variation observée pour le plan (112) de la solution solide entre les expériences A et B.

2) Mécanisme de diffusion.

Il est également possible que le carbonate mixte, formé dans l'expérience A, soit métastable par suite des écarts des rayons ioniques de Ca^{++} et Mg^{++} et que la transformation en carbonates définis se fasse par diffusion intracristalline sans le secours de la solution. Dans ce cas, le degré d'avancement de la transformation serait fonction du temps et de la température, ce dernier paramètre déterminant la vitesse de diffusion. Cette hypothèse expliquerait alors la zonation des cristaux observée au microscope polarisant. L'interface de la zone correspondrait au passage carbonate ordonné $\rightarrow$ carbonate désordonné et se traduirait par une variation d'indices.

Dans le but d'opter entre ces deux hypothèses, nous avons fait de nouvelles expériences, menées de la manière suivante : le carbonate mixte de l'expérience A est reproduit : une fraction de ce carbonate mixte est séparée de la solution mère, filtrée, lavée, séchée à l'infrarouge. Le diagramme X DEBYE-SCHERRER est effectué immédiatement pour évaluer l'état cristallin du carbonate.

L'autoclave est rempli de nouveau : dans un compartiment se trouve le carbonate mixte en présence de la solution mère (échantillon H + solution mère) ; dans un second compartiment est placée la fraction séchée sans solution mère (échantillon H sec). Les conditions expérimentales initiales (5 kg/cm² CO_2 , 150°C) sont reconstituées.

Du profil des raies de diffraction X des plans (112) au bout de 4 h, nous déduisons que le rôle de la solution mère n'est pas déterminant et qu'on a donc affaire à un mécanisme de diffusion en phase solide suivant le schéma hypothétique proposé par D. L. GRAF et J. R. GOLDSMITH :



Ces expériences montrent qu'il n'est pas nécessaire de recourir à des températures aussi élevées que celles atteintes dans les expériences de D. L. GRAF et J. R. GOLDSMITH pour que la diffusion des cations à l'état solide puisse se faire dans des temps raisonnablement acceptables. Ces auteurs ont obtenu des dolomites vraies avec réflexions d'ordre au-dessus de 450°C après plusieurs centaines d'heures.

Nous interprétons les difficultés rencontrées par GRAF et GOLDSMITH par le fait que ces auteurs utilisent comme matériaux de départ des gels coprécipités de carbonate de calcium et de magnésium (aragonite + carbonate basique magnésien). Il existe donc deux phases cristallines dans la solution ; dans ce cas, la formation de la dolomite ne peut se faire que par resolubilisation ou par diffusion intercristalline.

Dans nos expériences, la phase solide unique de départ est un carbonate rhomboédrique mixte qui évolue vers les deux composés définis CaCO_3 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ par diffusion intracristalline. Ce carbonate mixte constitue donc la phase métastable qui apparaît dans le précipité initial dont GRAF et GOLDSMITH présument l'existence pour expliquer la formation de la dolomite.

f. Étude du rapport $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}]$ des solutions initiales.

Après avoir étudié successivement le rôle du CO_2 , le facteur temps, la température, les deux derniers paramètres gouvernant la diffusion intracristalline, il reste à préciser le rôle du rapport $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}]$ des solutions initiales.

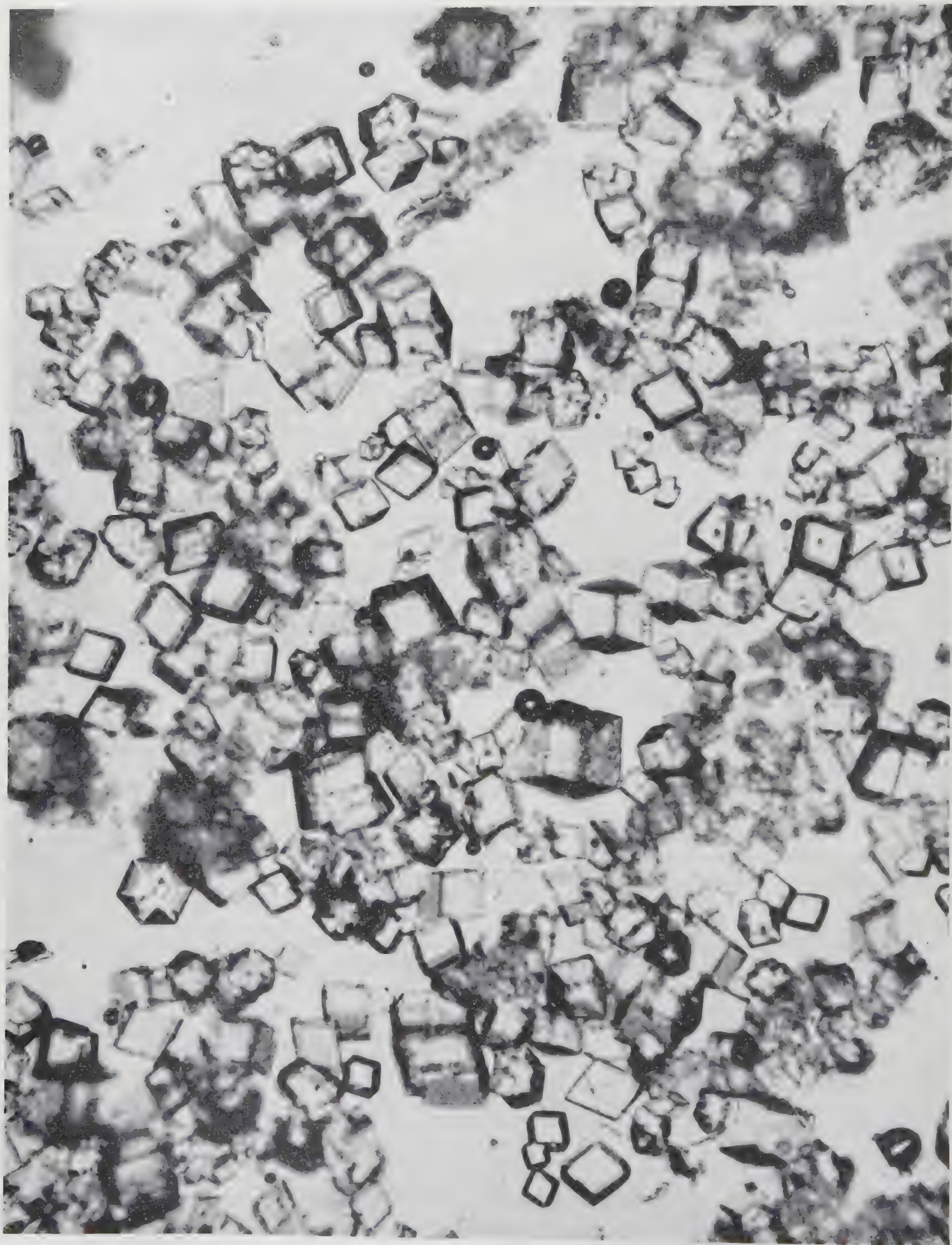


FIG. 12. — Giobertite de synthèse ($\times 400$).

Il est évident que la nature des phases cristallines précipitées à la température $T^{\circ}\text{C}$ dans la réaction :



sera fortement dépendante du rapport $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}]$ dans le premier membre de cette équation, les autres paramètres restant constants.

Le tableau VIII présente onze expériences dont les caractéristiques sont les suivantes :

Température : 150°C .

Durée d'équilibre : 170 et 250 h.

Pression de CO_2 : 5 kg/cm².

Rapport $\frac{z[\text{CO}_3]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]} = 2$.

Le rapport $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}]$ des solutions initiales constitue l'unique variable. Sa valeur est comprise entre 0 et 4.

Discussion :

L'expérience F conduisant à la giobertite pure MgCO_3 (fig. 12) tend à prouver que ce minéral est en équilibre à 150°C avec des solutions bicarbonatées, autrement dit la giobertite existe dans le sous-système $\text{Cl}^- - \text{CO}_3^{--} - \text{Mg}^{++} - \text{Na}^+ - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Elle n'apparaissait pas dans le sous-système $\text{Cl}^- - \text{CO}_3^{--} - \text{Mg}^{++} - \text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$.

Toutes les autres expériences conduisent exclusivement à un mélange biphasique de carbonates : si les solutions initiales sont riches (relativement) en Ca, le solide est formé de calcite + dolomite ; du côté des solutions riches en Mg, le mélange dolomite + giobertite se dépose.

Dans l'ensemble, les minéraux synthétisés sont bien cristallisés, les raies de diffraction X sont fines et intenses, la dolomite présente des réflexions d'ordre. La qualité des matériaux obtenus s'explique surtout par la durée des équilibres qui a permis — grâce à la diffusion — la réorganisation de la protodolomite transitoire en dolomite vraie (voir spectres X des essais F, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R).

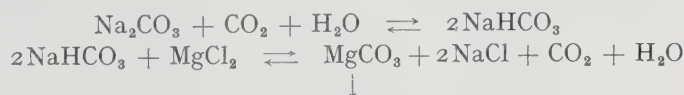
Interprétation des résultats.

Une réaction chimique de double décomposition :



A, B, P, Q étant les ions, peut se représenter à chaque température par un diagramme carré de LE CHÂTELIER (fig. 13).

La synthèse de la giobertite effectuée par précipitation dans l'expérience F suivant le schéma :



ne consomme pas de CO_2 et peut s'écrire symboliquement :



étant sous-entendu que cette réaction s'opère sous pression de CO_2 . A l'équilibre, la phase solide MgCO_3 sature une solution figurée par le point P sur la nappe de saturation. La projection ortho-

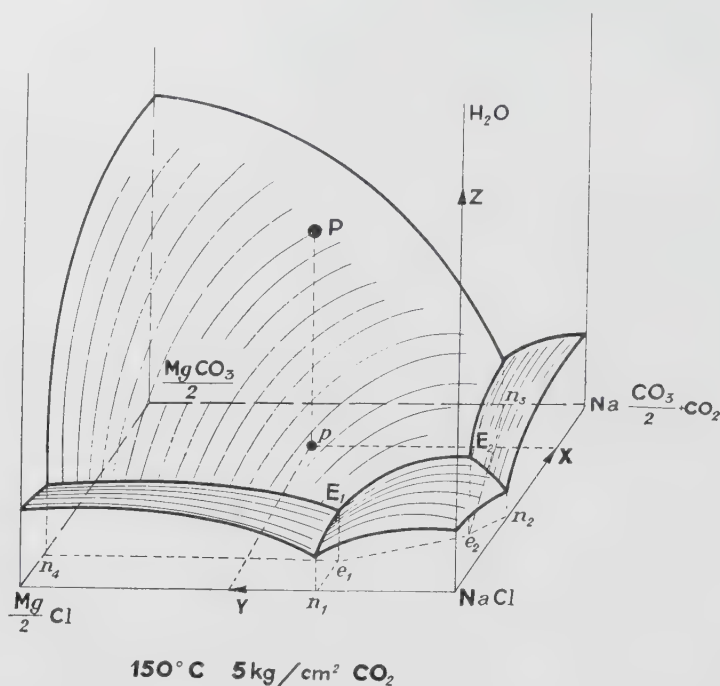


FIG. 13. — Diagramme carré de LE CHÂTELLIER.

gonale p de P sur le plan horizontal de cote zéro donne la composition chimique de la solution en équilibre. En prenant le sommet NaCl comme origine des axes de la figure 14, on a :

$$x = \frac{1/2 [\text{CO}_3]}{1/2 [\text{CO}_3] + [\text{Cl}]}$$

$$y = \frac{1/2 [\text{Mg}]}{1/2 [\text{Mg}] + [\text{Na}]}$$

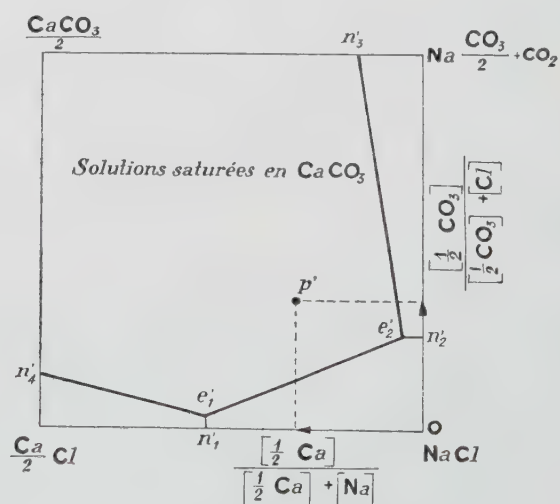
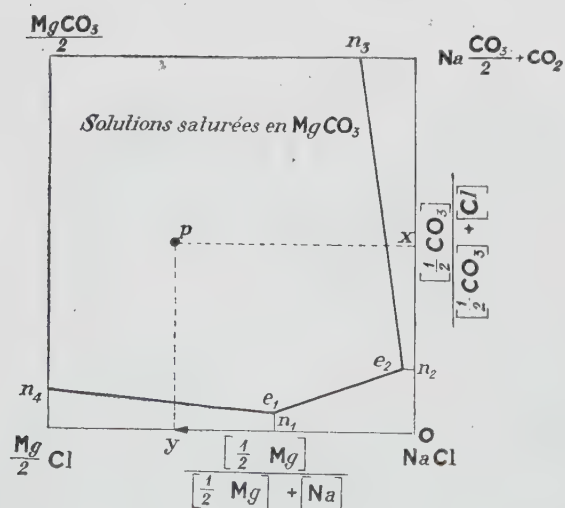


FIG. 14. — Projection de la figure 13.

FIG. 15. — Projection du diagramme de solubilité de l'équation :



TABLEAU VIII.

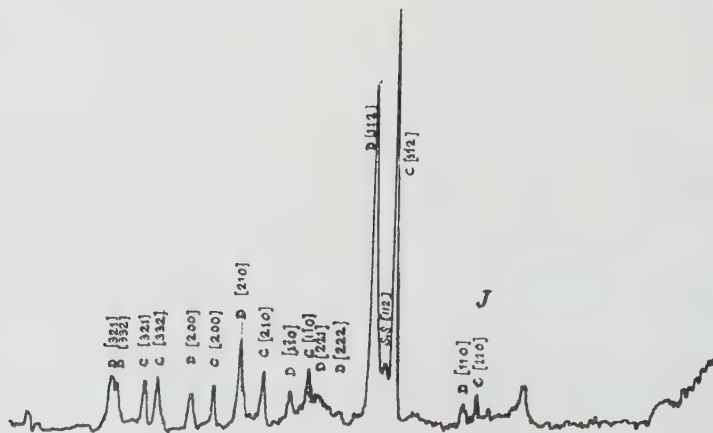
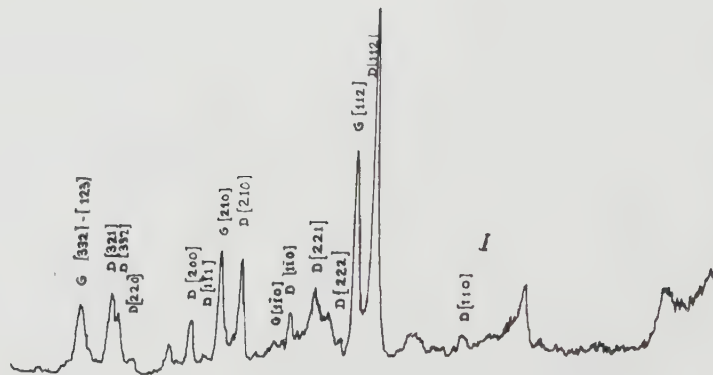
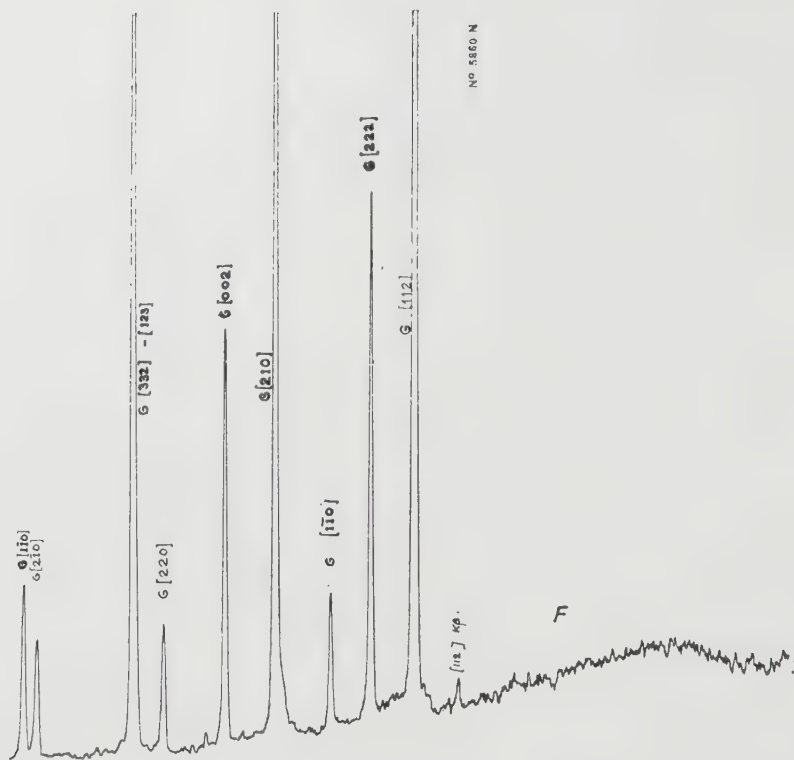
ÉTUDE DU RAPPORT $x[\text{Ca}]/y[\text{Mg}]$.

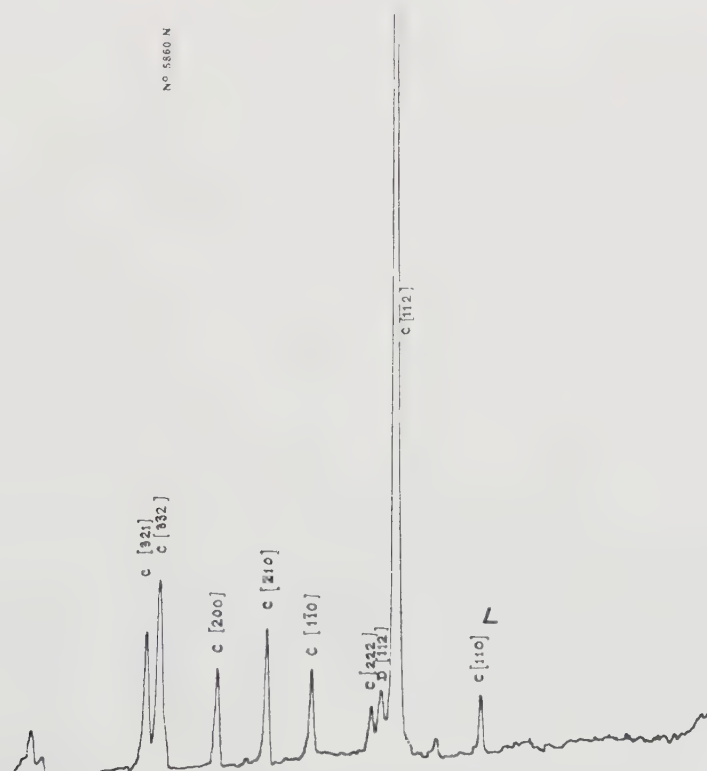
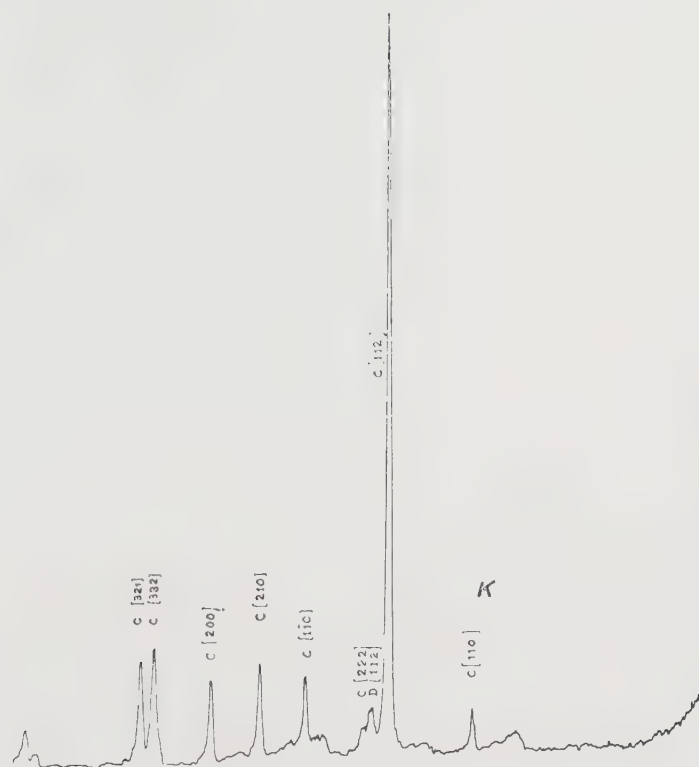
170 h.

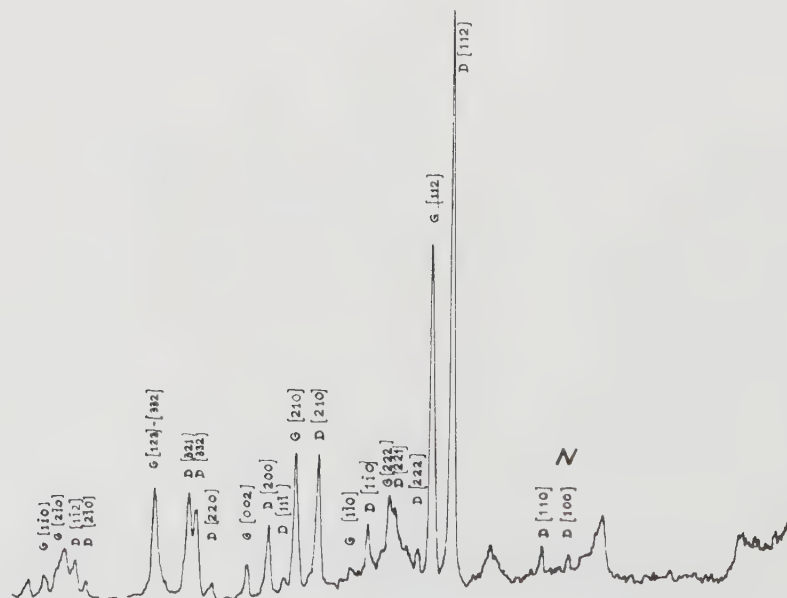
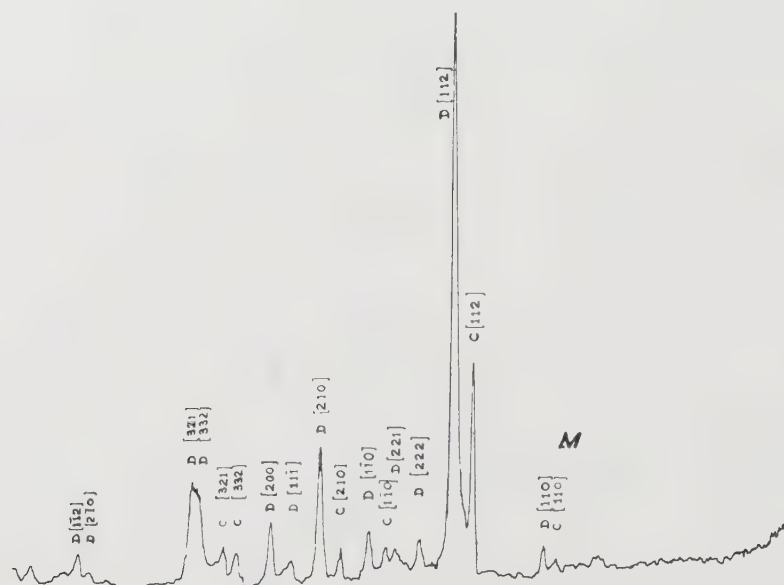
N° expé- rience	Solution CaCl ₂		Solution MgCl ₂		Solution Na ₂ CO ₃ ou K ₂ CO ₃		x [Ca] y [Mg] (moles)	z [CO ₃] (moles)	x [Ca] y [Mg]	$\frac{z}{x} \left[\frac{\text{CO}_3}{\text{Ca}} + y \frac{\text{Mg}}{\text{Mg}} \right]$	p CO ₂ initiale à 20° C (kg/cm ²)	Durée (h)	T° C des précipitations	Pression totale ou la précipitation (kg/cm ²)	T° C max. atteinte	Pression totale max. atteinte (kg/cm ²)	Remarques	Phase solides déposées (<i>dolomite</i> signifie la présence des réflexions d'ordre)	
	Conc. (M/l) = [Ca]	Prise (cm ³) = x	Conc. (M/l) = [Mg]	Prise (cm ³) = y	Conc. Na ₂ CO ₃ (M/l) = [CO ₃]	Conc. K ₂ CO ₃ (M/l) = [CO ₃]													Prise (cm ³) = z
F	0,5	0	0,5	100	I		100	0,05	0,1	0	2	5	170	150	13,2			giobertite pure	
I	0,5	20	0,5	80	I		100	0,05	0,1	0,25	2	5	170	150	13,8		non rele- vée	<i>dolomite</i> + giobertite	
J	0,5	40	0,5	60	I		100	0,05	0,1	0,66	2	5	170	150	13,4			<i>dolomite</i> + calcite + ε (Cm)	
K	0,5	60	0,5	40	I		100	0,05	0,1	1,5	2	5	170	150	13,7			calcite + <i>dolomite</i>	
L	0,5	80	0,5	20	I		100	0,05	0,1	4	2	5	170	150	13,0			calcite + <i>dolomite</i>	
M	0,5	50	0,5	50	I		100	0,05	0,1	1	2	5	170	150	13,0			<i>dolomite</i> + calcite	

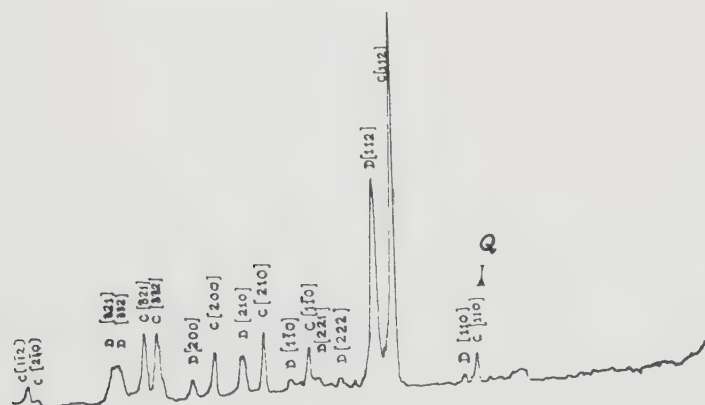
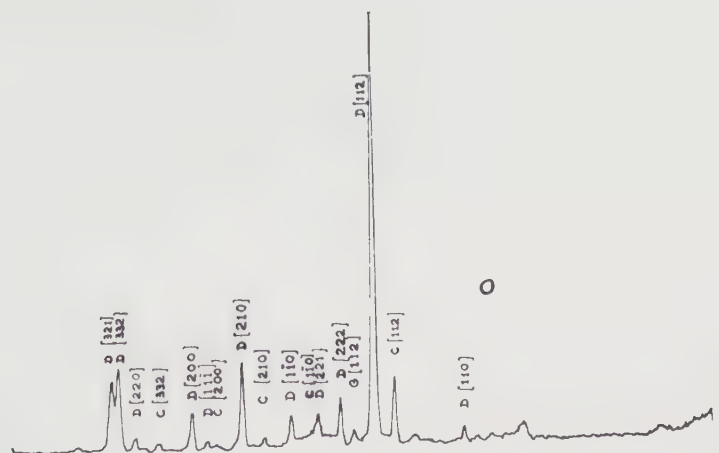
250 h.

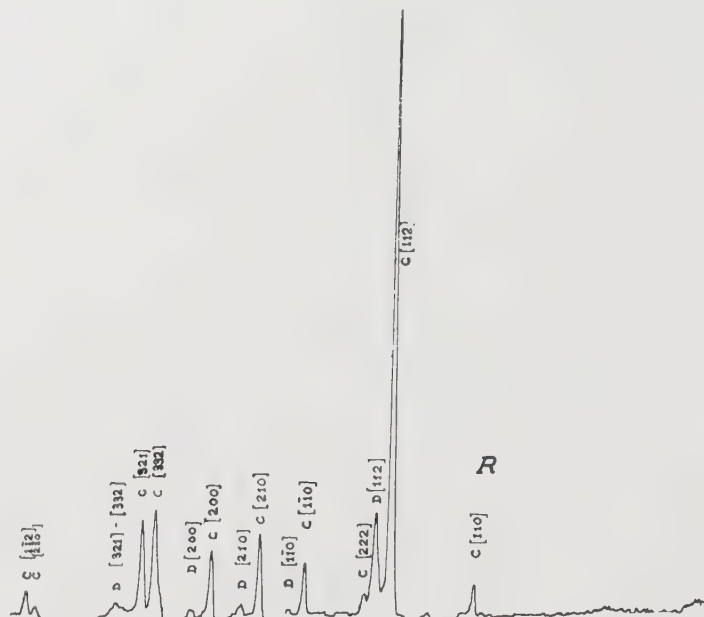
N	0,5	20	0,5	80	I		100	0,05	0,1	0,25	2	5	235	148	13,9				<i>dolomite</i> + gio- bertite + sili- cate magnésien
O	0,5	40	0,5	60	I		100	0,05	0,1	0,66	2	5	242	150	13,4		non rele- vée		<i>dolomite</i> + calcite + silicate ma- gnésien
P	0,5	50	0,5	50	I		100	0,05	0,1	1	2	5	250	147	14,0				<i>dolomite</i> + calcite + ϵ (Cm)
Q	0,5	60	0,5	40	I		100	0,05	0,1	1,5	2	5	260	151	13,9				calcite + <i>dolomite</i>
R	0,5	80	0,5	20	I		100	0,05	0,1	4	2	5	266	150	14,2				calcite + <i>dolomite</i>











Un diagramme identique construit à 150°C rendra compte de la réaction :



Il est schématisé sur la figure 15.

En mettant en coïncidence l'arête commune $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ de ces deux diagrammes, un prisme triangulaire se forme (fig. 16). Si la base de ce prisme est choisie équilatérale, la figure formée est susceptible de rendre compte des domaines d'existence de la calcite, de la dolomite et de la giobertite. Le sommet NaCl correspond à la composition chimique NaCl et la composition chimique Na_2CO_3 est

Le sommet NaCl restant origine des axes, les nouvelles coordonnées seront :

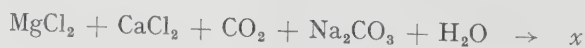
$$x = \frac{1/2 [\text{Mg}]}{[\text{Na}] + 1/2 [\text{Mg}] + 1/2 [\text{Ca}]}$$

$$y = \frac{1/2 [\text{Ca}]}{[\text{Na}] + 1/2 [\text{Mg}] + 1/2 [\text{Ca}]}$$

$$z = \frac{I/2 [\text{CO}_3]}{I/2 [\text{CO}_3] + [\text{Cl}]}$$

Les onze essais du tableau VIII prouvent :

D'une part qu'il n'existe que trois domaines d'existence possibles pour les carbonates de calcium et de magnésium dans les conditions expérimentales envisagées. Le rapport $[Mg]/[Ca]$ variant de l'infini à 0 dans la réaction :



on passe successivement du domaine de la giobertite dans celui de la dolomite, et de la dolomite dans celui de la calcite.

D'autre part, à l'exception de l'expérience F qui ne contenait pas de calcium, toutes les autres expériences aboutissent à deux phases solides. Les solutions quinaires en équilibre avec ces deux

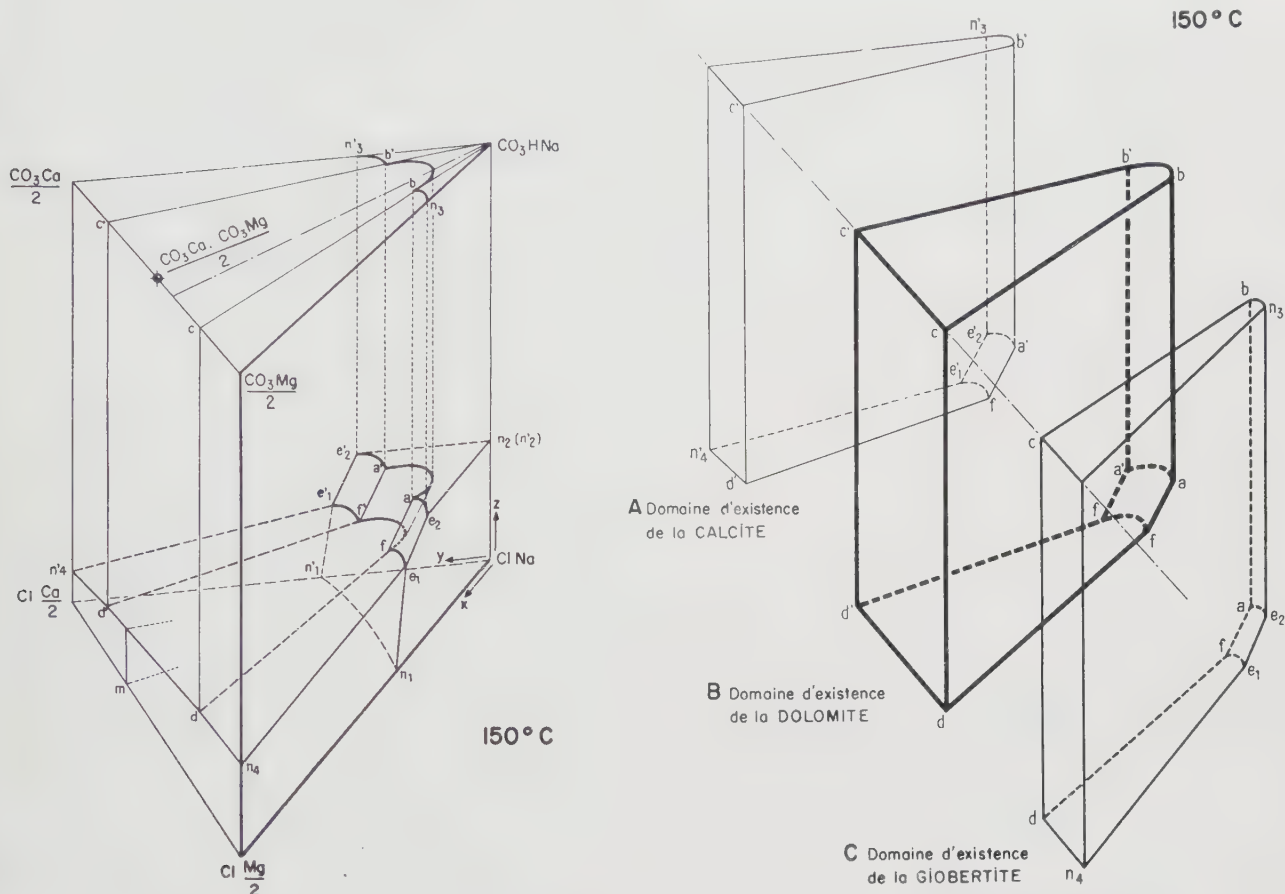


FIG. 16 a et 16 b. — Domaines d'existence de la dolomite, de la calcite, de la giobertite à 150° C sous pression de 5 kg/cm² de CO₂ dans le système :
Na⁺ — Mg⁺⁺ — Ca⁺⁺ — CO₃⁻ — Cl⁻ — CO₂ — H₂O

phases solides sont donc représentées par des points situés sur la face commune à deux domaines consécutifs.

Un mélange dolomite + giobertite dépose dans les expériences I et N : les points figuratifs des solutions en équilibre se trouvent situés dans la face *cdfab*. Les deux phases calcite et dolomite apparaissent dans les expériences J, K, L, M, O, P, Q, R : les solutions en équilibre sont représentées par des points situés dans la face *c'd'f'a'b'*.

La figure 16, il va sans dire, est très largement schématique, car le tracé des surfaces communes à deux domaines d'existence exige de nombreux points, c'est-à-dire un grand nombre d'analyses chimiques des solutions en équilibre. Les compartiments tracés sur la figure d'une manière arbitraire

n'ont pour but que de supporter le raisonnement. Les difficultés d'analyse dans un système fermé furent soulignées dès les premiers chapitres de cette étude.

Nous avons préféré approfondir le problème de la synthèse d'une dolomite pure, les expériences précédentes faisant toujours apparaître un mélange binaire.

g. Synthèse d'une dolomite pure. Étude du facteur $\frac{z[\text{CO}_3]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$.

Notre idée directrice se base sur une analogie avec les systèmes binaires. Considérons une solution saline de deux sels A et B susceptibles de donner naissance par évaporation isotherme au composé défini AB.

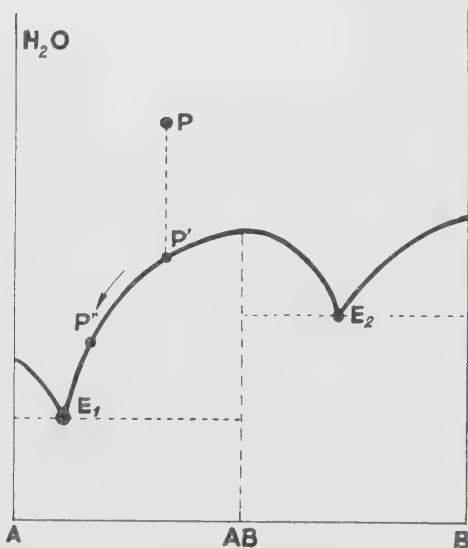


FIG. 17. — Évaporation isotherme d'une solution saline binaire susceptible de déposer le composé défini AB (la formation de solutions solides est exclue).

Soit P le point représentatif de la solution à température constante T° . Les propriétés élémentaires d'une telle figure ne seront pas rappelées ici. L'obtention à l'état pur du composé AB suppose que le point P' n'atteigne pas le point E₁ où apparaîtrait une seconde phase solide (mélange eutectique de A et AB). En pratique, le composé est soustrait de la solution avant l'apparition de l'eutectique.

Dans ce diagramme, la variance du système dépend essentiellement de la concentration en eau.

Ni la concentration en eau, ni la température ne déterminent la variance dans nos expériences puisque nous opérons en système fermé à température constante — seule la quantité de Na_2CO_3 versée fait varier la composition de la solution.

Par comparaison des essais S et U, dont les caractéristiques font l'objet du tableau IX nous constatons que, tous paramètres égaux par ailleurs :

La dolomite S est très pure pour le rapport

$$\frac{z[\text{CO}_3]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]} = 0,66;$$

Elle est accompagnée de calcite pour la valeur 2 de ce même rapport.

Nous en concluons que la dolomite dépose la première dans ces expériences, puis l'apport continu du carbonate de soude fait croître le rapport $\frac{z[\text{CO}_3]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$ jusqu'à une certaine valeur x comprise entre 0,66 et 2. Lorsque la valeur x est atteinte, la calcite, seconde phase solide, apparaît.

Il est évident que la nature de la phase cristalline qui dépose la première dépend essentiellement du rapport de la valeur $\frac{x[\text{Ca}]}{y[\text{Mg}]}$ des solutions initiales des chlorures. Dans l'essai T, nous avons versé trop de carbonate de soude pour préciser quelle variété, giobertite ou dolomite, s'est déposée la première.

h. L'équilibre $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Le prisme de la figure 16 a, qui traduit qualitativement nos résultats expérimentaux comporte cependant une sérieuse indétermination.

En système fermé, la solution initiale de carbonate de soude en présence d'une phase gazeuse contenant du CO_2 évolue suivant l'équilibre liquide-vapeur :

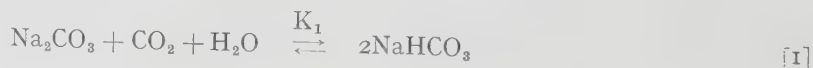
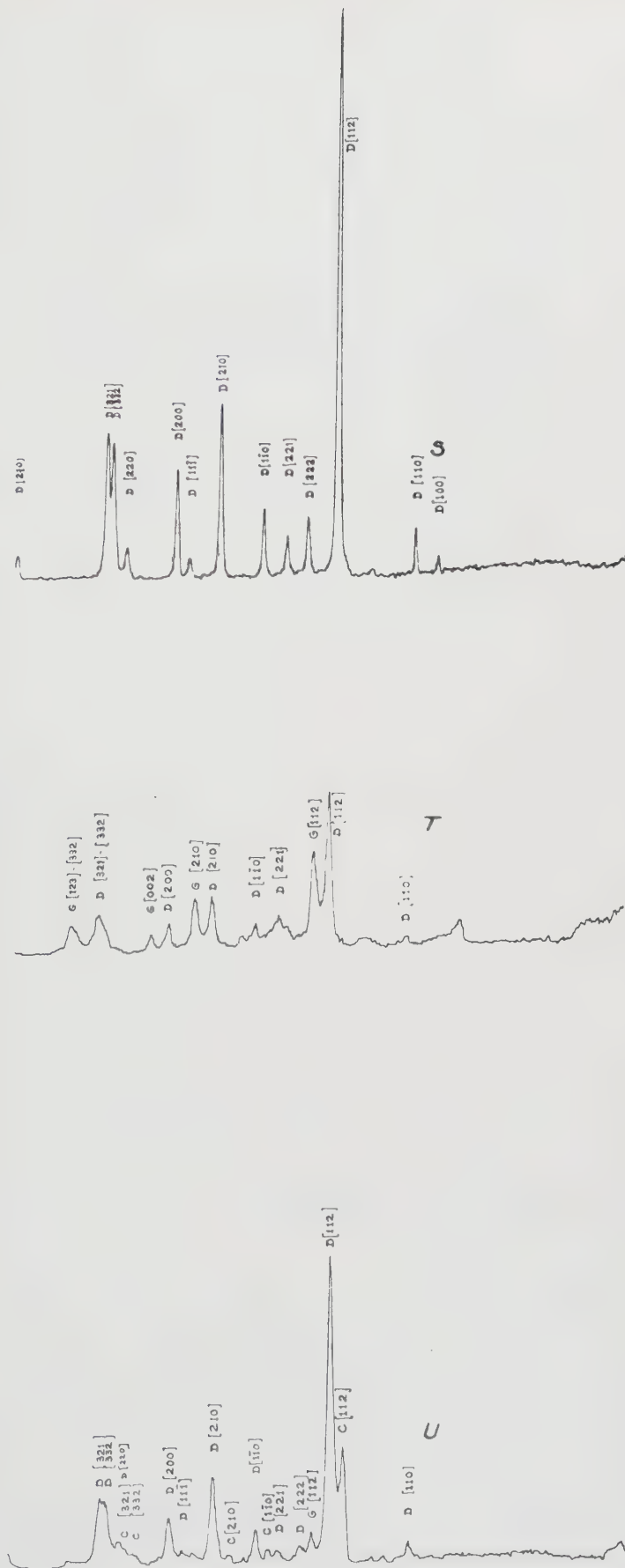


TABLEAU IX.

ÉTUDE DU RAPPORT : $\frac{z[\text{CO}_3]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$

N° expé- rience	Solution CaCl ₂		Solution MgCl ₂		Solution Na ₂ CO ₃ ou K ₂ CO ₃			x [Ca] + y [Mg] (moles)	z [CO ₃] (moles)	$\frac{z[\text{Ca}]}{y[\text{Mg}]}$	$\frac{z[\text{CO}_3]}{x[\text{Ca}] + y[\text{Mg}]}$	p CO ₂ initiale à 20° C (kg/cm ²)	Durée (h)	T° C des préci- pitations	Pression totale à la précipi- tation (kg/cm ²)	T° C max atteinte	Pression totale max atteinte (kg/cm ²)	Remarques	Phases solides déposées (<i>dolomite</i> signifie la présence des réflexions d'ordre)
	Conc. (M/l) - - - x	Prise (cm ³)	Conc. (M/l) - - - y	Prise (cm ³)	Conc. Na ₂ CO ₃ (M/l) [CO ₃] = [CO ₃]	Conc. K ₂ CO ₃ (M/l) [CO ₃] = [CO ₃]	Prise (cm ³) = z												
S	0,5	150	0,5	150	I		100	0,15	0,1	I	0,66	5	140	12,5	Non relevé	Non relevé		<i>dolomite très pure</i> <i>dolomite + giober-</i> <i>tite</i> <i>dolomite + cal-</i> <i>cite</i>	
T	0,5	20	0,5	80	I		100	0,05	0,1	0,25	2	5	141	12,8					
U	0,5	50	0,5	50	I		100	0,05	0,1	I	2	5	144	13					



En réalité, nous avons versé dans les chlorures, au moment de la précipitation, une solution mixte de Na_2CO_3 et NaHCO_3 . L'analyse chimique de cette solution n'étant pas possible *in situ* sans provoquer une rupture d'équilibre, sa composition devra être déterminée par un procédé indirect. R. E. WINGARD (1955) (35) et coll. ont étudié l'équilibre [1] et déterminé la valeur de la constante K_1 jusqu'à 65° C par voie physique (conductimétrie des solutions, atomes marqués dans la phase vapeur). Ils démontrent que la constante K_1 est une fonction de la température, de la pression totale π et de la concentration en sodium. A. J. ELLIS (1959) (37) développe ce travail jusqu'à 200° C et établit une relation entre les grandeurs accessibles à l'expérience, c'est-à-dire les concentrations en carbonate et bicarbonate en solution et les pressions partielles de CO_2 et de l'eau :

$$\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3] \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NaHCO}_3]^2} = k \quad [2]$$

k étant exprimé en $\text{atm.}^2 \cdot \text{kg/mole}$. Cette nouvelle constante k qui fait intervenir la force ionique est une fonction exponentielle de la température absolue. Ses variations sont représentées sur la figure 18.

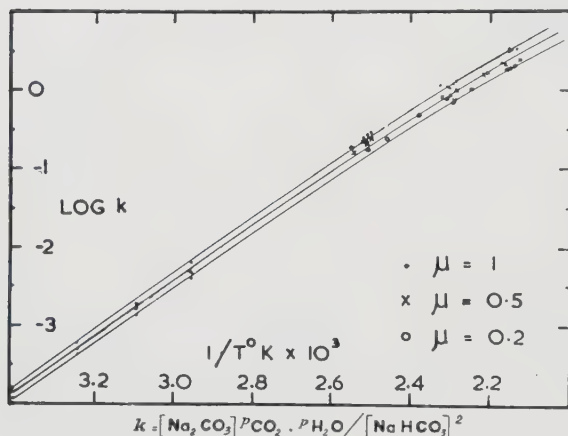


FIG. 18. — Système Na_2CO_3 — NaHCO_3 — CO_2 — H_2O
d'après E. J. ELLIS.

Or, nous connaissons dans nos expériences :

La concentration initiale en Na_2CO_3 ;

La pression initiale de CO_2 à 20° C en équilibre avec les solutions ;

La température T^0 au moment de la précipitation ;

La pression totale π indiquée au manomètre.

L'application de l'équation [2] à notre système sera subordonnée à la connaissance de l'une des pressions partielles puisque :

$$\pi = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (au-dessus des solutions)}$$

Abaissement de la tension de vapeur d'eau par suite de la présence des chlorures :

Prenons à titre d'exemple les caractéristiques de l'expérience M (tableau VIII). La solution des chlorures contient :

$$\left. \begin{array}{l} 0,025 \text{ moles de } \text{CaCl}_2 \\ 0,025 \text{ moles de } \text{MgCl}_2 \end{array} \right\} \text{ dans } 100 \text{ cm}^3 \text{ de solution}$$

Un ordre de grandeur de l'abaissement de la tension de vapeur d'eau au-dessus de la solution saline s'obtient par la loi de Raoult :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{M'}{M} s$$

f : tension de la vapeur d'eau au-dessus de l'eau pure à T^0 ;

Δf : abaissement de la tension de vapeur ;

M' : masse moléculaire de l'eau ;

M : masse moléculaire du soluté ;

s : nombre de grammes de soluté par gramme de solvant.

Le poids moléculaire moyen des deux chlorures est égal à 103. La solution étant demi-molaire, on trouve :

$$\Delta f = f \frac{18 \times 0,0515}{103}$$

avec $f = 5,06$ atm. à 150°C :

$$\Delta f = 0,045 \text{ atm.}$$

Abaissement de la tension de vapeur d'eau par suite de la présence de CO_2 dans la solution :

A. J. ELLIS (1959) (36) conclut que cette correction est négligeable. Par exemple à 257°C pour un mélange gazeux $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ dont la pression totale π se décompose en :

$$\begin{aligned} p_{\text{CO}_2} &= 4,9 \text{ atm.} \\ p_{\text{H}_2\text{O}} &= 43,6 \text{ atm.} \end{aligned}$$

la tension de la vapeur d'eau pure serait 44,08 atm. L'abaissement relatif n'est que de 1 %.

Abaissement de la tension de vapeur d'eau par suite de la présence de la solution de carbonate-bicarbonate de sodium :

La solution de Na_2CO_3 de l'expérience M est molaire :

$$\Delta f = \frac{5,06 \times 18 \times 0,106}{106} = 0,09 \text{ atm.}$$

Nous admettons :

Que la différence entre les deux Δf calculés pour le carbonate et les chlorures sont négligeables et qu'aucun transfert d'eau n'a lieu entre les deux solutions ;

Que la tension de vapeur d'eau dans ces conditions est sensiblement 5 atm.

En prenant $\pi = 13$ atm., nous aurons :

$$\begin{aligned} p_{\text{CO}_2} &= 8 \text{ atm.} \\ p_{\text{H}_2\text{O}} &= 5 \text{ atm.} \end{aligned}$$

La relation [2] devient :

$$\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3] \times 8 \times 5}{[\text{NaHCO}_3]^2} = k \quad [3]$$

La figure 18 ne donne pas les valeurs de k pour $\mu = 2$ (solution 2 N). En extrapolant à 150°C à partir des valeurs $\mu = 0,2$; $0,5$; 1 , nous prendrons une valeur raisonnable pour $\log k$, soit $\log k = 0$ que nous portons dans la relation [3] :

$$\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{NaHCO}_3]^2} = \frac{1}{40}$$

La concentration initiale en Na_2CO_3 était de 1 à l'origine. Elle est devenue x à l'équilibre. La concentration en NaHCO_3 est alors $2(1 - x)$. On obtient l'équation :

$$\begin{aligned} \frac{x}{[2(1-x)]^2} &= \frac{1}{40} \\ x_2 - 12x + 1 &= 0 \end{aligned} \quad [4]$$

avec la condition $x \leq 1$:

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3] = x = 0,07 \text{ mole/l}$$

d'où :

$$[\text{NaHCO}_3] = 1,86 \text{ mole/l}$$

Conclusion.

La synthèse de la dolomite s'effectue donc bien en milieu bicarbonaté, et le fait d'avoir dénommé CO_3HNa le sommet du prisme de la figure 16 a se justifie à posteriori.

III. SYNTHÈSE D'UNE « DOLOMITE SECONDAIRE ». DOLOMITISATION EXPÉRIMENTALE DE LA CALCITE

Considérons le système fermé de l'expérience S (tableau IX) caractérisé par les paramètres suivants :

$$\left. \begin{array}{l} \text{Solution A} \left\{ \begin{array}{l} 150 \text{ cm}^3 \text{ MgCl}_2 \quad \frac{\text{M}}{2} \\ 150 \text{ cm}^3 \text{ CaCl}_2 \quad \frac{\text{M}}{2} \end{array} \right. \\ \text{Solution B : } 100 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \quad \text{M} \\ \text{Pression CO}_2 : 5 \text{ kg/cm}^2 \end{array} \right\} \text{Système S}$$

L'essai de dolomitisation DsB du tableau X correspond à une reconstitution du même système chimique S — mêmes composants, mêmes concentrations — seul l'ordre des opérations varie.

En premier lieu nous versons à 25° C 100 cm³ de Na₂CO₃ molaire dans les 150 cm³ de chlorure de calcium M/2. Le poids du précipité de calcite obtenu est de 7,5 g. Puis nous ajoutons la solution de chlorure de magnésium (150 cm³). Après introduction du CO₂ dans la bombe, mise en équilibre sous 5 kg/cm², la température de 150° C est reconstituée. Au bout de sept jours, la phase solide dans le fond de la bombe contient 70 % de dolomite et 30 % de calcite résiduelle (valeurs estimées par comparaison des intensités des réflexions des plans (112) du diagramme X DEBYE-SCHERRER).

La calcite originelle a donc été dolomitisée.

Les systèmes S et DsB sont chimiquement identiques ; ils équivalent à un ensemble (solution + phase solide + phase gazeuse) dont la composition serait la suivante :

$$\text{Solution} \left\{ \begin{array}{l} \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2,65 \text{ g} \\ \text{NaCl} = 8,75 \text{ g} \\ \text{MgCl}_2 = 7,1 \text{ g} \\ \text{H}_2\text{O} = 400 \text{ cm}^3 \end{array} \right.$$

$$\text{Solide} : \text{CaCO}_3 = 7,5 \text{ g}$$

$$\text{Phase gazeuse} : \text{CO}_2 = 5 \text{ kg/cm}^2 \text{ à } 20^\circ \text{ C}$$

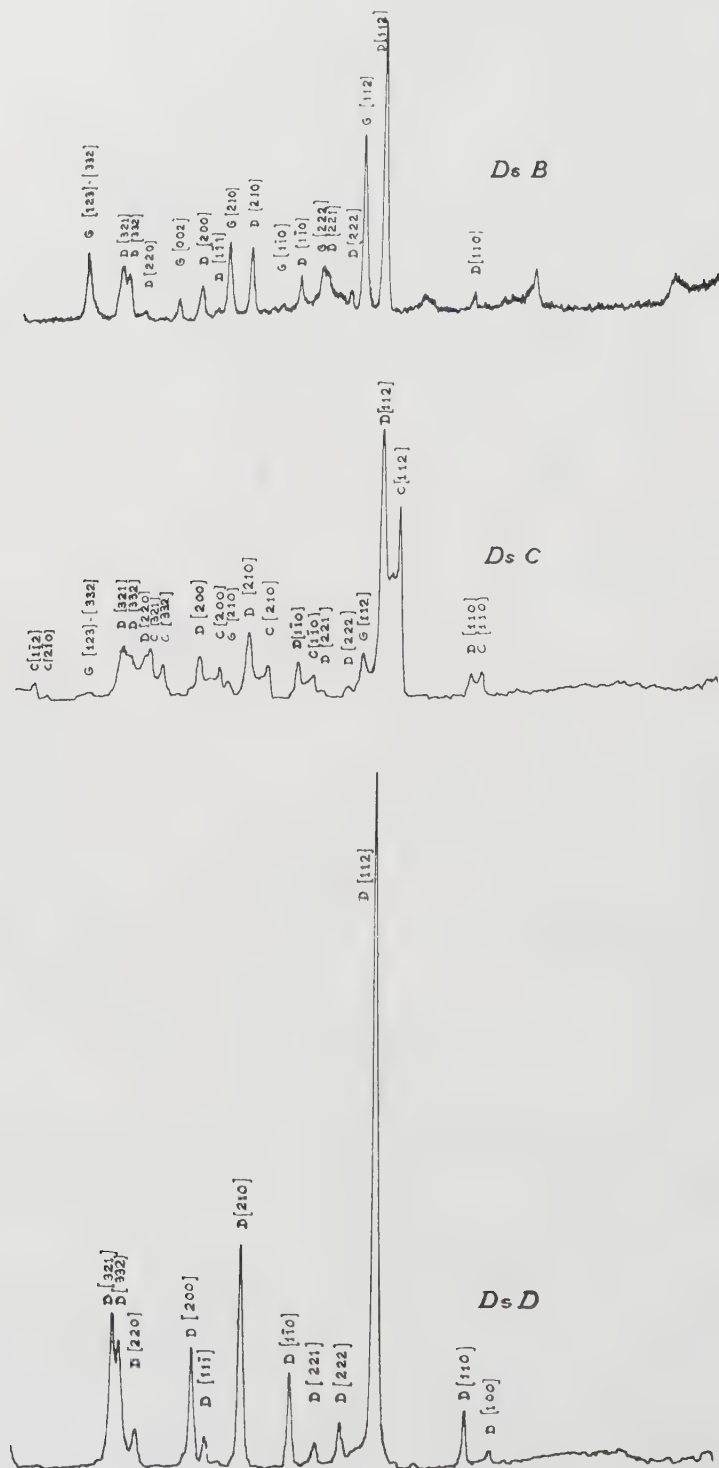
Il n'existe donc qu'un seul état d'équilibre final représenté par un point Q (x, y, z) situé dans le compartiment de la dolomite (fig. 16 a).

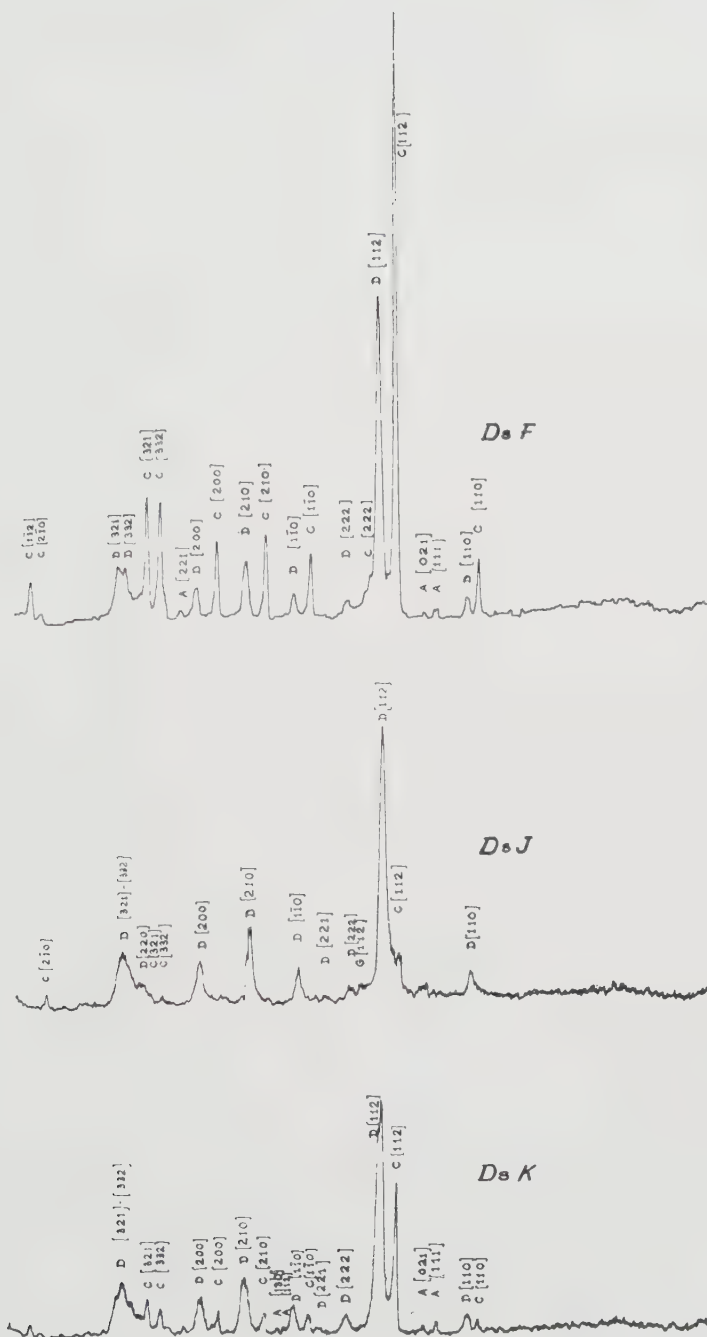
Afin de remplir cette condition, les 7,5 g de calcite de l'expérience DsB se resolubilisent et la dolomite dépose pour la remplacer.

La cinétique de la réaction très lente est subordonnée à la vitesse de solubilisation de la calcite. Or, dans cet essai, nous avons déposé 7,5 g de calcite dans 400 cm³ de solution ; rappelons seulement que la solubilité de la calcite à 25° C est de 14 mg/l dans l'eau pure.

TABLEAU X. — DOLOMITISATION EXPÉRIMENTALE DE LA CALCITE.

N° EXP.	PRISE $\frac{MgCl_2}{2}$ (cm ³)	PRISE $\frac{CaCl_2}{2}$ + $\frac{M}{2}$ (cm ³)	PRISE Na ₂ CO ₃	PRISE CaCO ₃ (g)	H ₂ O ajoutés (cm ³)	PRES- SION CO ₂ à 20°C (kg/ cm ²)	PRESSON CO ₂ à 20°C EN FIN DE CYCLE	T° C D'ÉQUI- LIBRE	DURÉE DE L'ÉQUI- LIBRE (jours)	PHASES SOLIDES À L'ÉQUILIBRE	REMARQUES
DsB	150	150	100			5	4,7	140-150	7	C + D + Cm	équilibre non atteint
DsC	150	150	100			25	non mesuré	130-160	7	C + dolomite + G	faux équilibre, 3 phases
DsD	150	150	100			20	17	130-150	27	<i>dolomite pure avec flexions d'ordre</i>	ré-rôle du temps et de la pression de CO ₂
DsE	150			7,5	100	6	5	140	6	60 % calcite 40 % dolomite	le système ne conte- nait pas de sodium
DsJ	150	150	100			5	0 (fuite)	120	14	protodolomite	même expérience que DsB mais a perdu CO ₂
DsK	150			7,5	100	5	non mesuré	100	12	<i>dolomite</i> protodolomite } dans calcite } l'ordre	le système ne conte- nait pas de sodium





Le rôle du temps et de la pression de CO_2 se démontre clairement dans l'essai DsD effectué sous 20 kg/cm^2 de CO_2 , pression initiale à 20°C . Après vingt-sept jours d'équilibre, une dolomite très pure avec réflexions d'ordre intenses a totalement remplacé la calcite. Les deux essais DsF et DsK ne contiennent pas de sodium. La réaction de dolomitisation générale se simplifie sous la forme :

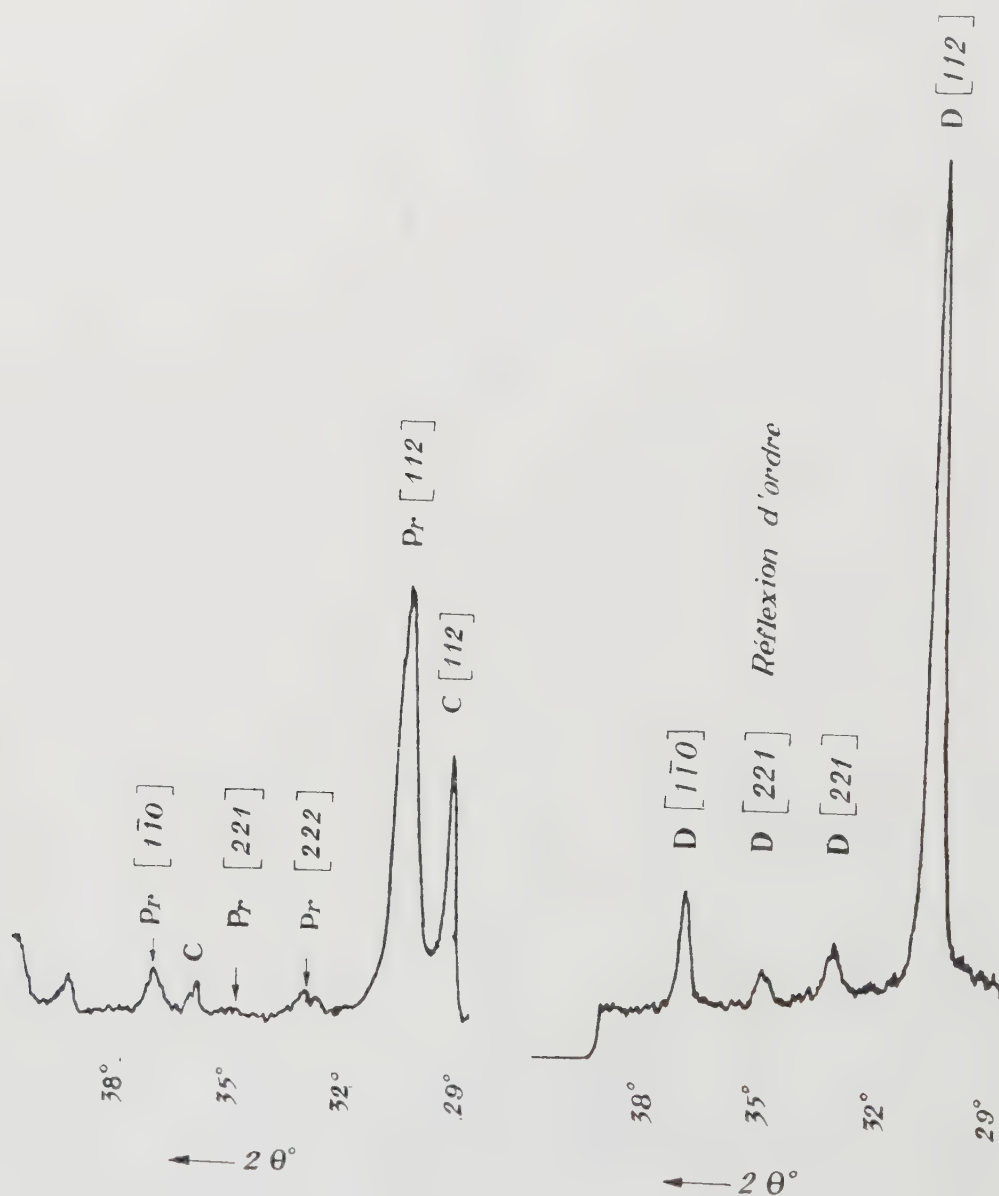


FIG. 19. — Expérience de dolomitisation DSK. La fraction 1 est une dolomite vraie. La fraction 2 contient de la protodolomite et un peu de calcite.

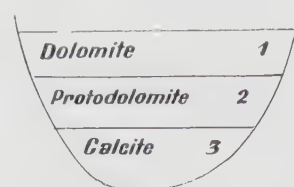
Le déplacement de l'équilibre s'opère sur la face $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$ du prisme de la figure 16 a, cette face étant par définition le lieu des solutions $Q(x, y, z)$ pour lesquelles $[\text{Na}] = 0$.

Enfin l'expérience DsK présente une particularité. Après douze jours d'équilibre, la phase solide déposée, déjà bien consolidée, fut extraite sous forme d'une croûte de 1 cm d'épaisseur.

Des analyses par diffraction X (fig. 19) montrent sans ambiguïté les diverses étapes de la dolomitisation. La couche 1 qui fut le plus longtemps en contact avec la solution contient uniquement de la dolomite vraie.

La couche 2 n'ayant été atteinte que beaucoup plus tard par la solution dolomitisante ne se trouve encore qu'au stade protodolomite.

Quant à la couche 3, elle n'a pas encore subi l'action de la solution. Elle ne comporte qu'une calcite pure.



Ainsi apparaissent en fonction de la profondeur, les stades successifs du phénomène de dolomitisation. La notion de porosité du milieu solide prend tout son sens puisque le phénomène de dolomitisation impose en condition première que la solution dolomitisante soit en contact avec le calcaire. Le problème de la dolomitisation, si celle-ci s'avère possible chimiquement, devient alors un problème d'interface liquide-solide.

CONCLUSIONS

A notre connaissance, cette étude se trouve être la première à présenter :

La synthèse d'une dolomite de précipitation directe effectuée à partir de solutions ;

Une dolomitisation expérimentale de la calcite par l'effet également d'une solution.

Nous nous sommes toujours efforcé d'opérer sur des solutions concentrées en vue d'obtenir des dolomites « primaires » ou « secondaires » en quantités appréciables (7 à 8 g).

Les conclusions qui découlent logiquement de notre travail se présenteront sous le triple aspect physico-chimique, minéralogique et géologique.

CONSÉQUENCES PHYSICO-CHIMIQUES

1. Domaines d'existence.

Le carbonate de calcium (calcite) a une double appartenance ; sa synthèse est possible dans les systèmes :



et

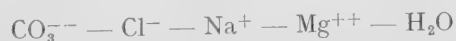


Il n'existe pas de carbonate basique de calcium.

Le carbonate de magnésium (giobertite) n'appartient qu'au système :



par contre, le système :



rend compte de l'existence des hydrocarbonates (nesquehonite) et des carbonates basiques (hydromagnésite).

La dolomite, la protodolomite, les calcites magnésiennes sont situées dans un système :



Autrement dit, les carbonates de calcium et de magnésium ne sont miscibles que dans le champ des bicarbonates.

2. Dolomitisation.

La réaction $\text{CaCO}_3 + \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2$ est possible et aboutit à la dolomite si les concentrations sont judicieusement choisies. Il existe donc un domaine de la dolomite dans le sous-système :



qui ne contient pas de sodium. La dolomitisation est donc possible dans un milieu autre que le milieu marin.

Cette dolomitisation de la calcite s'explique physico-chimiquement par le fait que la solution de chlorure de magnésium en présence de CaCO_3 n'est pas en équilibre avec le solide. La calcite se dissoudra pour permettre à la solution d'abandonner la dolomite.

Lorsque la dolomitisation est possible (magnésium disponible), la vitesse du processus est primordiallement déterminée par la vitesse de solubilisation de CaCO_3 : la pression de CO_2 et la porosité deviennent alors les facteurs importants qui régissent la cinétique du phénomène.

La synthèse de la dolomite relève de la chimie des systèmes fermés, c'est-à-dire de la chimie des pressions (par opposition à la chimie des températures).

La température la plus basse pour laquelle nous avons obtenu la protodolomite est de 37° C.

CONSÉQUENCES MINÉRALOGIQUES

L'aboutissement au minéral dolomite se fait par étapes successives :

En premier lieu se forme, par précipitation directe, une solution solide instable par suite de l'écart important des rayons ioniques de Ca^{++} et de Mg^{++} (0,99 et 0,66 Å d'après AHRENS, 1952 (38). Il est à prévoir, d'après les travaux de FERRARI et coll. (39), que ces solutions se scinderont en deux phases solides stables. Puisqu'il existe un composé défini $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ entre les deux pôles du diagramme de solubilité CaCO_3 et MgCO_3 , le carbonate double apparaît : il a un rapport $\text{Ca/Mg} = 1$, mais est encore insuffisamment organisé. C'est la protodolomite, bien nommée par D. L. GRAF et J. R. GOLDSMITH.

En fonction du temps, par diffusion intracristalline, le minéral s'organise et finalement aboutit à une dolomite vraie caractérisée par ses réflexions d'ordre.

Le stade de la protodolomite semble être fondamental puisqu'il s'observe aussi bien dans les expériences de précipitation directe que dans les synthèses de dolomite secondaire.

CONSÉQUENCES PÉTROGÉNÉTIQUES

Le fait essentiel toutefois à retenir sur le plan de la pétrogénèse est que la formation du minéral dolomite se trouve liée non seulement à la concentration des sels mais aussi à la concentration en CO_3^{--} et CO_3H^- , ou, pour employer le langage des sédimentologistes, non seulement à la salinité mais aussi à la réserve alcaline. Il faut de plus que cette réserve alcaline soit surtout constituée de bicarbonates, et cette dernière condition entraîne par voie de conséquence des $p\text{H}$ voisins de la neutralité, voire même légèrement acides.

Cette conclusion est susceptible de restreindre sérieusement le nombre des hypothèses formulées dans le passé pour expliquer le mode de formation des sédiments dolomitiques.

Entre autres conséquences, il apparaît que les dolomites de précipitation directe, dites aussi dolomites primaires, doivent être extrêmement rares dans la nature. Elles ne peuvent en effet exister que dans l'hypothèse difficilement contrôlable de STRAKOV selon laquelle la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère aurait été plus élevée à certaines époques géologiques (Paléozoïque).

Les dolomites les plus courantes et peut-être les seules qui soient susceptibles d'exister sont les dolomites secondaires issues d'une métasomatose précoce ou tardive des calcaires.

Le cadre physico-chimique et minéralogique de cette étude se prête mal à une discussion détaillée de nos conclusions en vue de les appliquer au problème de la genèse des dolomites. Par ailleurs, le problème ne relève plus de la seule compétence d'un physico-chimiste.

C'est pourquoi nous proposerons dans l'ultérieur, une nouvelle classification génétique des dolomites s'appuyant à la fois sur les données pétrographiques, les modes de gisement et les résultats de la synthèse minéralogique. Cette classification sera publiée avec le concours des géologues et sédimentologues de l'*Institut Français du Pétrole* (44), avec lesquels nous avons toujours maintenu le contact pour ne pas perdre de vue le phénomène naturel.

Manuscrit reçu en décembre 1959.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DOLOMIEU DÉODAT (DE). — 1791. Sur un genre de pierres calcaires très peu effervescentes avec les acides et phosphorescentes par la collision. *Journ. Physique*, **79**, p. 3-20.
- (2) VAN TUYL. — 1916. The origin of dolomite. *Iowa Geol. Surv. Ann. Rept.* (for 1914), **25**, 251-422.
- (3) FAIRBRIDGE (R. W.). — 1957. The dolomite question in Regional aspects of carbonate deposition, a symposium with discussions. *Publ. Soc. Econ. Pal. and Mineralogists*, Tulsa, 6, 126-178.
- (4) ALDERMAN (A. R.) et SKINNER (H. C.). — 1957. Dolomite sedimentation in the south east of South Australia. *Am. Journ. Sciences*, **255**, 3, 562-567.
- (5) CAYEUX (L.). — 1935. Les roches sédimentaires de France. Roches carbonatées, calcaires et dolomites, p. 463. *Masson*, Paris.
- (6) CHAVE (K. E.). — 1952. Aspects of the biochemistry of magnesium. I. Calcareous marine organisms, p. 266-283. II. Calcareous sediments and rocks, p. 587-599. *Journal of Geology*, **62**.
- (7) GARREAU (B.), CHARPAL (O. L. DE), etc. — 1959. Contribution française à l'étude de la dolomitisation. *V^e Congrès Mondial du Pétrole*. Sect. I, juin 1959, New York.
- (8) WATTENBERG (H.) et TIMMERMANN (E.). — 1937. Die Löslichkeit von Magnesium Karbonat in Meere. *Ged. d. Meere und Binnengewasser*, Berlin, **1**, 237-259.
- (9) SVERDRUP (H.), JOHNSON (M. W.) et FLEMING (R. H.). — 1942. The oceans, their physics, chemistry and general biology, 1087 p. New York (Preston Hall).
- (10) LONGCHAMON (M.). — 1914. Sur le rôle de la magnésie dans les cycles sédimentaires. *C. R. Acad. Sciences Paris*, **158**, 267-269.
- (11) STRAKHOV (N. M.). — 1953. Diagenesis of sediments and its significance for sedimentation ore formation. *Akad. Nauk. S. S. S. R. Izv. Serij Geol.*, **5**, 12-49.
- (12) ZERNICKE (J.). — 1955. Chemical Phase Theory. Ed. N. V. *Uitgevers-Maatschappij. A.E. E. Kluwer Deventer-Antwerp*, 494 p., Djakarta.
- (13) BRADLEY (W. F.). — 1953. Crystal Chemistry and thermal effects of dolomite. *The American Mineralogist*, **38**, 207.
- (14) WYCKOFF. — Crystal Structures, t. 1. *Interscience Publishers Inc.* New York.
- (15) GUINIER (A.). — 1956. Théorie et technique de la radiocristallographie. *Dunod*, Paris.
- (16) CHAVE (K.). — 1952. A solid solution between calcite and dolomite. *Journ. Geol.*, **60**, 190-192.
- (17) GRAF (D. L.) et GOLDSMITH (J. R.). — 1956. Some hydrothermal synthesis of dolomites and protodolomites. *Journ. of Geology*, **64**, 2, 173-186.
- (18) GOLDSMITH (J. R.) et GRAF (D. L.). — 1958. Structural and compositional variation in some natural dolomites. *Journ. of Geology*, **66**, 6, 678-93.
- (19) HARKER et TUTTLE. — 1955. Studies in the system CaO-MgO-CO_2 . Part 11. Limits of solid solution along the joint $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$. *American Journ. of Sciences*, **253**, 274-282.
- (20) GRAF (D. L.) et GOLDSMITH (J. R.). — 1955. Dolomites. Magnesian calcites relations at elevated temperature and CO_2 pressures.

- Geochimica et Cosmochimica Acta*, **7**, 109-128.
- (21) GOLDSMITH (J. R.). — 1956. Exsolution of dolomite from calcite. *Bull. Geol. Society of America*, part. II, **67**, 12, part. II, 1699.
- (22) LUCAS (G.). — 1948. La sédimentation calcaire. Action du CaCO_3 sur l'eau de mer. *C. R. Acad. Sci.*, 15 mars, 226, 937.
- (23) BARON (G.) et PESNEAU (M.). — 1956. Sur l'existence et un mode de préparation du monohydrate de carbonate de calcium. *C. R. Acad. Sci.*, oct., 243, 1217-1219.
- (24) TEODOROVIC (G. I.). — 1946. De la genèse des dépôts sédimentaires. *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **53**, 9, 817-820.
- (25) BARON (G.) et FAVRE (J.). — 1957. Sur le choix d'un mécanisme physico-chimique de formation des dolomies primaires et secondaires. *Rapport Institut Français du Pétrole*, avr. 1957, n° 1675.
- (26) BÄR (O.). — 1924. Versuch einer Lösung des Dolomitproblems auf phasen theoretische Grundlage.
- (27) FAUST et CALLAGHAN. — 1948. Current Creek magnesite. *B. S. Geol. Am.*, 59, 11-74.
- (28) YANAT-EVA. — 1950. The solubility of dolomite in aqueous salt solutions. *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **20**, 252-268.
- (29) — 1954. Solubility of dolomite in water in presence of carbon dioxide. *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **6**, 1120-1129.
- (30) KASAKOV (A. V.), TIKHOMIROVA (M. M.) et PLOTNIKOVA (V. I.). — 1957. Système d'équilibre des carbonates (dolomies, magnésites). *Trudy Instituta Geologiceskikh Nauk Vypusk 152 Geologiceskaja Serija*, 64, 13 à 53.
- (31) FAIVRE (R.) et CHAUDRON. — 1946. Recherche des conditions physico-chimiques de précipitation des trois formes cristallines de carbonate de calcium précipité par double décomposition du CaCl_2 et Na_2CO_3 . *C. R. A. S.*, 222, 140-141.
- (32) BARON (J.) et WYART (J.). — 1958. Sur le rôle des facteurs physico-chimiques dans la synthèse hydrothermale de la giobertite MgCO_3 à partir des solutions de bicarbonate de magnésium. *C. R. Acad. Sci.*, 247, 485-487.
- (33) WOLFE (DE) et WALTER-LÉVY. — 1949. Structures et formules de quelques constituants du ciment Sorel. *C. R. A. S.*, **229**, 1232.
- (34) BARON (G.). — 1958. Précipitation de la giobertite et de la dolomite à partir des solutions de chlorures de calcium et de magnésium. *C. R. A. S.*, 247, 1606-1608.
- (35) WINGARD (R. E.) et coll. — 1955. Vapor liquid Equilibria by radioactive Tracer technique. System CO_2 — H_2S — Na_2CO_3 — NaHCO_3 — NaHS — H_2O . *Ind. and Eng. Chemistry*, **47**, 9, 1749.
- (36) ELLIS (A. J.). — 1959. The solubility of carbon dioxide in water at high temperatures. *Am. Journ. of Science*, mars 1959, **257**, 3, 217-234.
- (37) — 1959. The system Na_2CO_3 — NaHCO_3 — CO_2 — H_2O at temperatures up to 200° C. *Am. Journ. of Science*, avr. 1959, **257**, 4, 287.
- (38) STRUNZ HUGO. — 1957. Mineralogische tabellen, p. 29. *Akademische verlagsgesellschaft*, Leipzig, 1957.
- (39) FERRARI (C.) et coll. — 1936. Solid solutions of divalent metal carbonates. *Gazz. Chim. ital.*, **66**, 571.
- (40) RUBEY (W. W.). — 1951. Geological history of sea water. *Bull. Geol. Soc. Am.*, 1111-1147.
- (41) DEBYSER (J.). — 1959. Contribution à l'étude géochimique des vases marines. *Thèse*, Paris.
- (42) EMERY (K. O.) et HOGGAN (D.). — 1958. Gases in marin sediments. *Bull. Am. Ass. Petrol. Geolog.*, **42**, 9, 2174-2188.
- (43) BARON (G.), CAILLÈRE (S.), LAGRANGE (R.), POBEGUIN (T.). — 1957. Sur la présence de Huntite dans une grotte de l'Hérault. *C. R. Acad. Sci.*, juill. 1957, **245**, p. 92-94.
- (44) INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE (publication collective). — Le problème des dolomies. I. Relations entre mode de gisement et propriétés physico-chimiques des dolomies. II. Répartition des dolomies dans le Dinantien des Ardennes. *Revue de l'Inst. Franç. du Pétrole*, **XIV**, avril-mai 1959, n° 4-5, 474-534.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'ANALYSE QUANTITATIVE PAR FLUORESCENCE X DES ÉLÉMENTS LÉGERS (Si, Al, Ca) DANS LES CIMENTS ET LES ARGILES.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 décembre 1959

*Le Doyen
de la Faculté des Sciences,*

J. PÉRES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

J. SARRAILH

